UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 80
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(Mention : SCIENCES)

PAR

ARTHUR JORDAN

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. M.

1re THÈSE : Contribution à l'Etude des Forces de Dissolution.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Jury : MM. HACKSPILL, président ;
ROMANN, MIGNONAC, FLATT } examinateurs

MULHOUSE
IMPRIMERIE J. BRINKMANN
1931

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'ordre : 80
Série : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(Mention : SCIENCES)

PAR

ARTHUR JORDAN
INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. M.

1re THÈSE : Contribution à l'Etude des Forces de Dissolution.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Jury : MM. HACKSPILL, président ;
ROMANN, MIGNONAC, FLATT } examinateurs

MULHOUSE
IMPRIMERIE J. BRINKMANN
1931

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... E. ROTHE, Professeur de Physique du Globe.
Doyens honoraires... E. BATAILLON, P. Th. MULLER.
Professeurs honoraires H. VILLAT, GIGNOUX et FRECHET.

Professeurs ... .

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER.....	Physique générale
L. HACKSPILL.....	Chimie minérale
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE.....	Physiologie générale
J. DE LAPPARANT.	Pétrographie
E. CHATTON.	Biologie générale
R. THIRY.....	Mécanique
G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
P. DE BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FOEX	Physique générale
H. CHERMEZON ...	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
N.	Chimie organique
N.	Astronomie

Chargés de cours et maîtres de conférences .....

N.	Minéralogie
J. LAGARDE.....	Botanique
Ch. STAEHLING. ..	Chimie appliquée
J. LACOSTE	Physique du Globe
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS..	Physico-Chimie du Pétrole
H. MILLOUX	Mathématiques
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
M. FAILLEBIN	Chimie appliquée
R. BONNET.....	Physique biologique
G. MIGNONAC	Chimie organique

Secrétaire..... G. CUVIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Je me permets de dédier le présent travail à ceux qui, d'une façon ou d'une autre, en ont rendu possible la réalisation.

Le présent travail a été exécuté à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur R. Flatt, professeur de chimie minérale.

Que Monsieur Flatt veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Je tiens également à remercier Monsieur M. Battegay, directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté au cours de mes études.

Je prierai en outre Messieurs les professeurs, ainsi que mes anciens professeurs, d'accepter mes remerciements pour leur bienveillance à mon égard.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES FORCES DE DISSOLUTION.

I. INTRODUCTION

La dissolution de corps solides, liquides et gazeux dans les solvants solides et liquides est encore aujourd'hui un problème de la chimie physique qui est loin d'être résolu. Nous n'avons pas les moyens qui nous permettraient de prévoir jusqu'à quel point un corps A est soluble dans un solvant B.

Nous disposons bien de quelques règles concernant la solubilité des corps dans différents solvants, suivant lesquelles on peut, avec une certaine probabilité, indiquer d'avance la solubilité; mais la plupart ne sont que des lois empiriques d'un intérêt restreint. Ainsi, on peut, dans quelques cas, établir la solubilité d'un corps organique dans un solvant donné si on connaît la solubilité des homologues de ce corps dans ce même solvant.

La clarté ne se fera sur les questions de solubilité que lorsqu'on pourra, avec une précision suffisante, calculer la solubilité à partir des propriétés physiques et chimiques des corps dissous et des solvants. L'état actuel de nos connaissances dans ce domaine de la chimie physique nous fait croire que cette clarté est encore loin d'être atteinte.

Dans un corps solide il existe des forces d'attraction, plus ou moins grandes, entre les constituants (molécules ou ions) (énergie de réseau). Le corps peut se dissoudre dans un certain solvant seulement si l'introduction des molécules dans le solvant est accompagnée d'un dégagement d'une quantité d'énergie (énergie de dissolution) suffisante pour surmonter l'énergie du réseau. La dissolution cesse au moment où l'énergie de dissolution ne dépasse plus l'énergie du réseau.

L'énergie du réseau ayant une valeur invariable à une température donnée, nous concluons que, au moins pour les corps qui ont une solubilité limitée dans un solvant, l'énergie de dissolution est fonction de la concentration du corps dissous dans la solu-

tion. Elle décroît avec l'augmentation de la concentration de la solution.

Pour pouvoir établir la solubilité d'un corps solide A dans un solvant B il sera nécessaire de connaître:

a) L'énergie du réseau du corps cristallisé A, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir pour décomposer une molécule-gramme de corps cristallisé en ses constituants, en les éloignant à des distances suffisamment grandes pour qu'il n'existe plus entre eux de forces d'attraction ou de répulsion.

b) L'énergie de dissolution des molécules ou des ions du corps A dans le solvant B en fonction de la concentration. Nous désignons par «énergie de dissolution à la concentration C» l'énergie gagnée quand on introduit les constituants d'une molécule-gramme de corps dans une quantité infiniment grande de la solution de ce corps ayant une concentration C.

En ce qui concerne l'énergie du réseau des corps cristallisés, de nombreux travaux ont été faits, notamment par Born [1, 2, 3] Landé, [2] Brody [3] et Grimm [4]. Ce problème peut être considéré comme résolu, au moins pour certains corps. Le présent travail ne s'en occupe pas.

Toutefois nous rappelons que les corps solides facilement fusibles et assez volatils ont une énergie de réseau relativement petite. Les corps peu volatils et difficilement fusibles ont une grande énergie de réseau.

Le présent travail a pour but de contribuer à la connaissance des forces de dissolution. On y étudie l'action des particules dissoutes sur le solvant qui les entoure et la met en rapport avec la solubilité du corps dans ce solvant ainsi qu'avec la variation des tensions de vapeur causée par la présence du corps dissous dans le solvant.

En examinant les différentes substances solides au point de vue de leur solubilité dans les différents solvants, on s'aperçoit que les corps se rangent dans deux grandes classes qui se distinguent d'une façon très caractéristique.

La première catégorie comprend surtout les substances organiques insolubles ou difficilement solubles dans l'eau et facilement solubles dans les solvants organiques tels que l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Dans la deuxième catégorie nous rangeons les substances qui sont plus facilement solubles dans l'eau que dans les solvants organiques. Ce sont tout particulièrement les électrolytes, donc les acides, les bases et les sels.

Etant donné la différence très caractéristique existant entre ces deux catégories, nous sommes portés à croire qu'il s'agit de deux problèmes de solubilité bien différents. La nature des forces de dissolution est certainement tout à fait différente dans ces deux classes de corps solides.

En ce qui concerne les substances de la première catégorie, nos connaissances des forces de dissolution sont pour ainsi dire nulles et nous ne savons pas pourquoi, par exemple, le naphtalène est plus soluble dans le benzène que dans le hexane. A ce sujet nous ne savons rien de positif qui présente un intérêt général pour la théorie de la solubilité.

Il semble que, chez les substances de la première catégorie, il n'y a pas de différence de principe entre le corps dissous et le solvant. Une solution de phénol dans du benzène peut tout aussi bien être considérée comme une solution de benzène dans du phénol. Dans une telle solution, les molécules de phénol jouent le même rôle que les molécules de benzène. Parler d'un corps dissous et d'un solvant n'a qu'une signification relative. D'habitude on considère comme solvant le corps qui est en plus grande quantité dans la solution, sans vouloir lui attribuer un rôle spécial.

Nos connaissances quant à la solubilité des substances plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques sont bien plus développées. Les représentants typiques de cette catégorie sont les électrolytes forts. Ces corps forment presque toujours des cristaux dans lesquels les ions sont déjà formés (réseaux ioniques). En raison des grandes forces d'attraction électrostatique des ions dans le réseau, ces cristaux sont caractérisés par une très grande énergie de réseau (substances difficilement fusibles et peu volatiles). Pour que ces corps soient solubles dans l'eau, il faut que l'énergie de dissolution des ions dans l'eau atteigne également une valeur très élevée.

Il nous semble particulièrement intéressant d'étudier ces forces de dissolution des électrolytes forts et de voir jusqu'à quel point les charges électriques des particules dissoutes influencent la solubilité.

Nous ajoutons qu'il y a un assez grand nombre de substances solides qui présentent quelques propriétés caractéristiques des deux grandes catégories. Ce sont surtout les électrolytes faibles.

Le chlorure et le cyanure mercurique sont seulement peu dissociés en solution aqueuse. A l'état solide ils forment un réseau

moléculaire dont l'énergie est assez petite, donc, pour la dissolution il n'est besoin que de peu d'énergie; le chlorure et le cyanure mercurique sont en effet assez solubles dans plusieurs solvants organiques. Le cyanure mercurique, par exemple, est plus soluble dans l'alcool méthylique (46,8 g dans 100 g CH_3OH à 25°) [5] que dans l'eau (11,26 g dans 100 g H_2O à 25°). [5]

Nous avons étudié tout particulièrement les électrolytes forts, pour lesquels nous admettons, comme Debye, [6, 7] Hückel [7, 8] et leurs collaborateurs le font, la dissociation totale en milieu aqueuse.

II. LA SOLVATATION

Pour donner une explication de l'énergie de dissolution, on a admis la formation de composés («solvates») entre les particules du corps dissous et les molécules du solvant.

Ces solvates (hydrates pour les solutions aqueuses) sont parfois considéres comme des composés chimiques se formant suivant un rapport stoechiométrique, parfois comme une association physique qui se compose d'une particule de corps dissous et d'un nombre variable de molécules de solvant qui sont plus ou moins fortement fixées à cette particule par des forces d'attraction.

Il est bien possible qu'une particule de substance dissoute se combine d'abord chimiquement avec un certain nombre de molécules de solvant et que ce complexe s'entoure encore d'une couche de molécules de solvant attirées et fixées sur lui par des forces physiques. Ainsi il est possible que le cation cuivrique donne en solution aqueuse le complexe $[Cu(H_2O)_4]++$, et que cet ion soit encore hydraté avec une nouvelle quantité d'eau. Le cation chromique est probablement le complexe $[Cr(H_2O)_6]+++$ éventuellement entouré d'un certain nombre de molécules d'«eau d'hydratation».

De nombreuses recherches ont été faites pour établir le nombre de molécules de solvant se trouvant dans une particule dissoute solvatée.

Baur [9] en 1903 et Washburn [10] en 1908 ont donné des aperçus sur la littérature existant à ce sujet. Les travaux faits jusqu'en 1914 ont été résumés dans un exposé d'ensemble par Dhar; [11] les publications jusqu'en 1922 sont discutées d'une façon très complète dans une étude de Fricke. [12]

Rappelons brièvement quelques phénomènes à l'aide desquels on a essayé de prouver l'existence des solvates et d'établir leurs compositions.

Il résulte des volumes moléculaires de leurs sels que les diamètres des cations alcalins vont en augmentant dans l'ordre Li+, Na+, K+, Rb+, Cs+. A une température de 18°, les mobilités de ces ions dans l'eau sont: [13]

Li+ 33,4, Na+ 43,5, K+ 64,6, Rb+ 67,5, Cs+ 68.

Etant donné que les charges de tous ces ions sont les mêmes, les forces qui provoquent leurs migrations dans un champ élec-

trique sont égales. En prenant comme base les travaux de Stokes sur la vitesse d'un corps sphérique se mouvant dans un liquide visqueux sous l'action d'une force, on devrait croire qu'en solution aqueuse les diamètres des cations alcalins décroissent du Li^+ au Cs^+. On a donc admis que le Li^+ s'entoure d'une couche d'eau et forme un cation hydraté qui est plus grand que le cation Cs^+ hydraté. (Voir les travaux de Bredig [14], d'Euler [15] et de Kohlrausch [16] concernant cette question.)

D'ailleurs quand on calcule les diamètres des cations alcalins en solution aqueuse à partir de leurs mobilités en appliquant la formule de Stokes:

$$u = \frac{f}{6 \pi r \eta} \qquad (1)$$

(u = vitesse de la particule, f = force, r = rayon de la particule et η = viscosité du milieu), on trouve des valeurs beaucoup plus grandes que les diamètres des ions dans les cristaux. Différents auteurs ont calculé ainsi le nombre de molécules de solvant qui entourent les ions en solution.

La mobilité des cations alcalino-terreux est sensiblement la même que celle des cations alcalins. Nous expliquons ce fait en admettant que les forces qui causent la migration dans le champ électrique, qui sont deux fois plus grandes pour les cations bivalents que pour les cations monovalents, sont compensées par un frottement plus fort des cations alcalino-terreux, c'est-à-dire que les cations alcalino-terreux hydratés sont beaucoup plus grands que les cations alcalins hydratés.

Quand on électrolyse la solution d'un électrolyte, on trouve, après un certain temps, un changement de la concentration des ions autour des électrodes. La variation de la concentration vient d'une part de la migration des cations (anions) de l'anode (cathode) vers le cathode (anode) sous l'action du champ électrique, d'autre part de la dilution de la solution à proximité des électrodes causée par les molécules de solvant qui y sont arrivées sous forme de solvate et qui sont libérées lorsque l'ion est déchargé.

Nernst [17] et Riesenfeld et Reinhold [18] ont basé sur ce phénomène des méthodes pour déterminer le nombre de molécules d'eau qui se trouvent dans les ions hydratés.

Manchot, Jahrstorfer et Zepter[19] admettent qu'on peut calculer l'hydratation des ions à partir de la diminution de la solubilité d'un gaz dans l'eau causée par la présence d'un sel dissous.

Schreiner [20] calcule des tensions de vapeur de l'acide chlorhydrique de différentes concentrations, le nombre de molécules d'eau combinée sous forme d'hydrates avec les ions H^+ et Cl^-.

Le coefficient de partage de l'acide acétique dans l'eau et l'alcool amylique est changé quand on dissout un sel dans l'eau. Sugden [21] essaye d'en déduire l'hydratation des ions.

Pour illustrer la discordance des résultats que donnent ces méthodes, nous indiquons dans le tableau I le nombre de molécules d'eau combinées avec un cation sodium en solution aqueuse, tel que différents auteurs l'ont trouvé.

TABLEAU I

Hydratation du cation sodium dans l'eau.

I Nombre de molécules d'eau par cation Na^+	II Auteur
71	Riesenfeld et Reinhold [18]
2,0	Washburn [22]
4	Heydweiler [23]
66	Remy [24]
16,9	Smith [25]
12	Lenard [26]
3	Jabłczyński et Wiśniewski [27]
8,7	Manchot, Jahrstorfer et Zepter [19]
9	Baborovský et Velíšek [28]

Une étude sur la solvatation dans des solutions non-aqueuses a été publiée par Ulich.[29] Il opère avec des solutions de sels alcalins dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, l'acétonitrile, le furfurol et la pyridine.

D'après ses déterminations de mobilité, le cation Na^+ serait entouré de quatre à six molécules de solvant.

Kosakewitsch [30] a établi la solvatation des halogénures de lithium dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique en déterminant la solubilité du gaz carbonique dans des solutions alcooliques de ces sels. Il extrapole pour des solutions infiniment

diluées et trouve que chaque molécule d'halogénure de lithium se solvate avec sept à dix molécules d'alcool.

En résumé, nous pouvons dire que différentes propriétés des solutions aqueuses et non-aqueuses trouvent une explication simple si l'on admet une solvatation. En ce qui concerne la nature des ions hydratés, on se range aujourd'hui à l'avis de Fajans,[31] suivant lequel les forces d'attraction entre l'ion et les molécules d'eau sont de nature électrostatique. En effet, seulement les solvants formés par des molécules possédant un moment électrique (dipôle) dissolvent facilement les électrolytes. Les molécules d'eau sont des dipôles qui se fixent sur l'ion de façon telle que le centre de gravité des charges négatives (positives) est plus près du cation (anion) que le centre de gravité des charges positives (négatives).

Il faut cependant ajouter que les phénomènes que nous avons indiqués ne peuvent pas prouver l'existence de solvates dans les solutions. Pour en donner une explication plausible, il serait parfaitement possible de ne point recourir à l'hypothèse de la solvatation. Citons à cette occasion les travaux très intéressants de Born[32] sur la migration d'un ion non solvaté dans un solvant dipolaire sous l'action d'un champ électrique.

Il nous semble intéressant d'étudier les solutions d'électrolytes forts afin de voir jusqu'à quel point on peut expliquer les propriétés des solutions sans faire d'hypothèse concernant l'existence ou la non-existence des solvates.

III. LA SOLUBILITÉ

Dans une étude très intéressante, Bodländer [33] a montré qu'on peut calculer l'ordre de grandeur de la solubilité des électrolytes dans l'eau à partir de leur chaleur de formation et des potentiels normaux des ions constituant l'électrolyte.

Bodländer donne la formule suivante:

$$Q = m\,FE_c + m\,FE_a + n\,RT\,ln\,\frac{1}{C} \qquad (2)$$

(F = constante de Faraday, m = nombre d'équivalents électrochimiques pour décomposer par électrolyse une molécule-gramme de sel, n = nombre d'ions par molécule, Q = chaleur de formation exprimée en Joules, E_c = potentiel normal du cation, E_a = potentiel normal de l'anion et C = concentration de la solution saturée de l'électrolyte en équivalents-grammes). (Dans le travail de Bodländer, les potentiels normaux sont établis pour des solutions renfermant un équivalent-gramme d'ion par litre et non pas une molécule-gramme.) L'énergie de solvatation est comprise dans le potentiel normal des ions. Celui-ci correspond à la somme de l'énergie nécessaire pour transformer les atomes neutres en ions et de l'énergie d'hydratation de ces ions en solution molaire.

Nous ne pouvons donc pas établir isolément l'énergie d'hydratation. La théorie de Bodländer n'ajoute donc rien à nos connaissances de la solvatation.

Fajans [31] a cherché un rapport entre les dimensions des ions et la solubilité. Il a trouvé que les halogénures des métaux alcalins sont relativement peu solubles quand le cation et l'anion ont à peu près le même diamètre. Ainsi on trouve dans la série KF, KCl, KBr, KJ un minimum de solubilité pour le KCl.

En étudiant spécialement les sels complexes, Ephraim [34] montre que les sels cristallisant avec plusieurs molécules d'eau sont généralement bien solubles dans l'eau.

M. Flatt [35] s'est occupé des corps anormalement peu solubles, tels que les sulfures et les oxydes des métaux lourds et les halogénures de plomb et d'argent. Il relève un rapport entre la solubilité et la conductivité électrique des sels à l'état solide.

De nombreux travaux ont été faits par Broensted [36] et ses collaborateurs dans le but d'étudier l'influence des ions étrangers sur la solubilité d'un électrolyte.

De nouveaux points de vue sur la solubilité se sont présentés à la suite des travaux de Debye [6, 7] et ses collaborateurs [8] sur les forces interioniques dans les solutions des électrolytes forts.

Bjerrum [37] avait déjà remarqué que certaines propriétés des électrolytes forts varient proportionnellement avec la concentration totale des constituants et non pas avec la concentration de la partie dissociée. En conséquence, il a admis une dissociation totale des électrolytes forts.

En reprenant et rectifiant un travail de Ghosh [38] sur la dissociation totale des électrolytes forts, Debye [6, 7] et Hückel [7, 8] ont développé une nouvelle théorie de solutions salines, suivant laquelle on doit considérer les électrolytes forts comme totalement dissociés. Ils ont montré que les forces interioniques causent une diminution de la pression osmotique. La pression osmotique n'est donc pas proportionnelle à la concentration des particules dissoutes au cas où celles-ci sont des ions. Debye et Hückel donnent des formules permettant de calculer la pression osmotique des solutions diluées d'électrolytes forts.

IV. LA SOLUBILITÉ ET LA SOLVATATION DANS LES SOLVANTS MIXTES

On peut se demander ce qui arrive quand on dissout un corps solide A dans un mélange de deux liquides I et II dont l'un (I) constitue un bon dissolvant pour le corps solide tandis que l'autre (II), seul ne le dissout pratiquement pas.

Au point de vue de la théorie de la solvatation, on serait porté à croire que c'est tout particulièrement ce premier solvant I qui fournit avec les constituants du corps A l'énergie de dissolution qui est nécessaire pour surmonter l'énergie du réseau du corps solide A. Si on admet que cette énergie de dissolution provient de la formation d'une combinaison (solvate) entre le corps A et le solvant I, on doit conclure à une séparation partielle des deux solvants I et II.

En effet, en combinant une partie de I avec le corps A, il reste un liquide plus riche en II que le solvant primitivement employé pour dissoudre le corps A.

En déterminant les contractions qu'on observe d'une part quand on mélange de l'eau avec de l'alcool et d'autre part quand on dissout un sel, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, dans un mélange d'eau et l'alcool, M. Flatt [39] a pu montrer que cette séparation partielle des constituants du solvant n'a pas lieu ou ne peut être que très faible.

Il a établi qu'il peut se trouver dans une solution demi-normale de chlorure de potassium dans l'alcool à 50% en volume, au maximum 3½ molécules d'eau d'hydratation par ion.

Nous avons cherché d'autres phénomènes qui pourraient nous indiquer si, dans une solution d'un électrolyte fort dans un mélange d'eau et d'alcool, les ions s'entourent d'un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation.

V. LES FORCES DE DISSOLUTION

Les travaux de Debye et Hückel ont montré l'importance de la constante diélectrique du solvant dans les phénomènes de dissolution. D'autre part les caractères les plus typiques des ions sont leurs charges et leurs volumes.

Sans faire d'hypothèse sur l'état des ions dans une solution, nous voulons essayer de calculer la solubilité en opérant seulement avec ces trois facteurs.

Pour étudier l'influence de la variation de la constante diélectrique nous pouvons faire varier ou la température ou la composition du solvant (à température constante).

L'étude de la solubilité en fonction de la température ne nous apprend rien en ce qui concerne l'influence de la constante diélectrique sur les forces de dissolution, parce que non seulement l'énergie de dissolution, mais aussi l'énergie du réseau du corps à dissoudre varient avec la température.

La variation de la constante diélectrique peut être suivie par détermination de la solubilité d'un électrolyte fort dans l'eau et dans des mélanges d'eau et de solvant miscible avec l'eau, par exemple l'alcool.

En examinant les solubilités des différents électrolytes forts dans l'alcool éthylique dilué, nous voyons immédiatement une régularité frappante.

Nous désignons par la «solubilité relative d'un corps solide A dans un liquide B» le rapport entre la solubilité de A dans le liquide B et la solubilité de ce corps A dans le même volume d'eau à la même température.

Nous constatons (tableau II) que les électrolytes forts monomonovalents (tel que le chlorure de potassium) ont une solubilité relative dans l'alcool à 50% en volume qui varie entre 0,23 et 0,42, tandis que les électrolytes bi-bivalents donnent une solubilité relative très petite dans cet alcool, ne dépassant jamais 0,10.

Les sels du type du sulfate de sodium ou du chlorure de baryum donnent des courbes de solubilité relative entre celles de ces deux classes.

La figure 1 donne les courbes de solubilité relative de plusieurs sels. Les courbes sont établies pour les températures indiquées dans le tableau II.

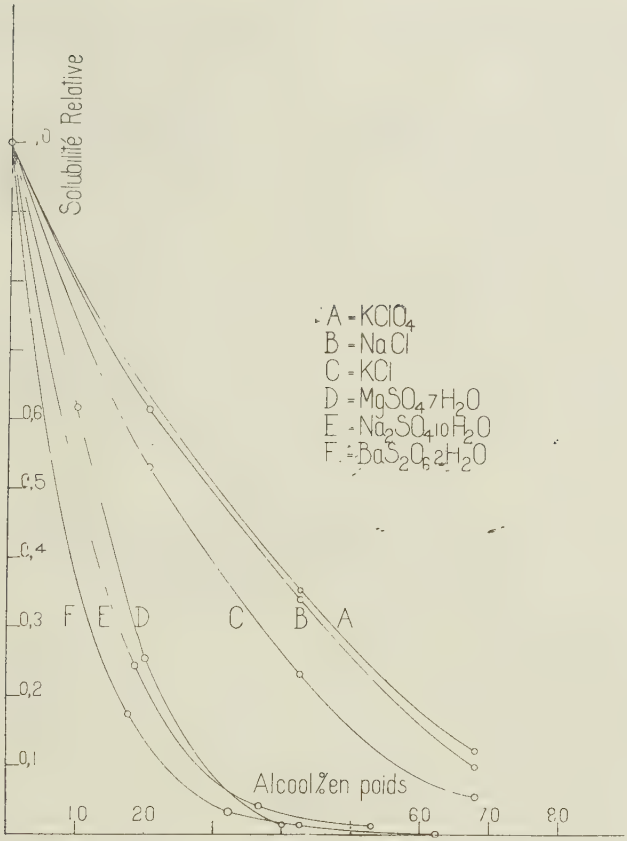


Fig. 1
Solubilités relatives de quelques sels.

TABLEAU II

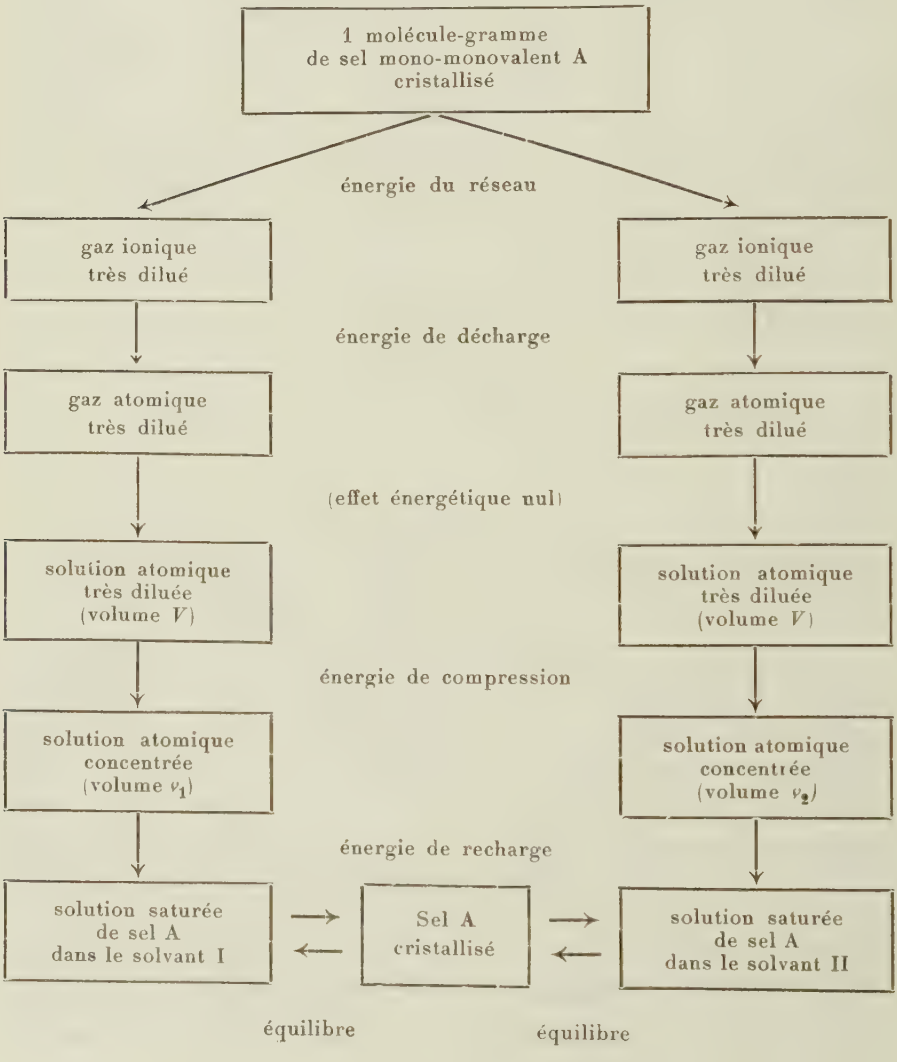
Solubilités relatives de quelques sels dans l'alcool à 50% en volume (42,5% en poids).

I Sel	II Température	III Solubilité relative	IV Sel	V Température	VI Solubilité relative	VII Sel	VIII Température	IX Solubilité relative
NaCl	25°	0,332[40]	$Li_2SO_4.4H_2O$	30°	0,132[43]	$CaS_2O_6.4H_2O$	30°	0,100[48]
KCl	25°	0,237[41]	Na_2SO_4	36°	0,028[44]	$SrS_2O_6.4H_2O$	30°	0,020[48]
$KClO_4$	25°	0,356[42]	$Na_2SO_4.10H_2O$	25°	0,029[45]	$BaS_2O_6.2H_2O$	30°	0,014[48]
$RbClO_4$	25°	0,379[42]	K_2SO_4	25°	0,019[46]	$MgSO_4.7H_2O$	15°	0,005[49]
$CsClO_4$	25°	0,414[42]	$BaCl_2.2H_2O$	15°	0,252[47]	$CuSO_4.5H_2O$	15°	0,003[49]

Nous pouvons trouver une explication de cette régularité de la façon suivante:

Nous imaginons la préparation en différentes phases d'une solution saturée, qui contiendra une molécule-gramme de l'électrolyte mono-monovalent A dans un solvant, et nous établissons en même temps l'énergie dépensée ou gagnée pendant chaque opération. (Voir le schéma).

Schéma de la préparation par un cycle isotherme et réversible de solutions saturées contenant une molécule-gramme d'un électrolyte A mono-monovalent dans deux solvants.



1° Une molécule-gramme de sel cristallisé est décomposée en ses constituants (ions), qu'on éloigne à des distances très grandes pour que les forces électrostatiques entre les ions deviennent négligeables, («préparation du gaz ionique très dilué»).

Pour effectuer cette opération, il faut fournir l'énergie du réseau. $(E_{réseau})$.

2° Les ions du gaz ionique sont déchargés par un procédé isotherme et réversible, («préparation du gaz atomique très dilué»).

Le travail gagné est l'énergie de décharge des ions. $(E_{décharge})$.

3° Le gaz atomique est dissous dans un grand volume (V litres) de solvant, («préparation de la solution atomique très diluée»).

Nous admettons que l'énergie de dissolution des ions dans un solvant est due aux charges électriques des ions et qu'il n'existe aucune autre action énergétique entre les particules dissoutes et le solvant.

Cette opération ne se traduit par aucun échange d'énergie.

4° La solution atomique très diluée est concentrée d'une façon réversible jusqu'à un volume v qui est égal au volume occupé par la solution saturée d'une molécule-gramme d'électrolyte A dans le solvant, («préparation de la solution atomique concentrée»).

Le travail à fournir est l'énergie de compression. $(E_{compression})$.

5° Les ions de la solution atomique concentrée sont rechargés par un procédé réversible.

L'énergie fournie est l'énergie de recharge. $(E_{recharge})$.

Par ces cinq opérations on a ainsi obtenu une solution saturée d'une molécule-gramme d'électrolyte A dans le solvant. Le bilan d'énergie devient:

$$E = E_{réseau} + E_{décharge} + E_{compression} + E_{recharge} \qquad (3)$$

où $E_{décharge} + E_{compression} + E_{recharge}$ représente l'énergie de dissolution.

Pour les solvants I et II nous avons donc:

$$E_1 = E_{réseau} + E_{décharge} + E_{1\,compression} + E_{1\,recharge} \qquad (4^a)$$

$$E_2 = E_{réseau} + E_{décharge} + E_{2\,compression} + E_{2\,recharge} \qquad (4^b)$$

Puisque les deux solutions ainsi préparées sont en équilibre avec le corps A solide, elles sont aussi en équilibre entre elles.

(Conditions d'équilibre: Si les deux solutions ne changent pas de concentration lorsqu'elles se trouvent séparées par une membrane semi-perméable qui laisse passer les ions, mais pas les molécules du solvant, elles sont en équilibre). Il en résulte:

$$E_1 = E_2 \tag{5}$$

donc

$$E_{1\,compression} + E_{1\,recharge} = E_{2\,compression} + E_{2\,recharge} \tag{6}$$

Nous trouvons le travail de compression à l'aide de la formule de Nernst.

$$E_{1\,compression} = 2RTln\ \frac{V}{v_1} \tag{7a}$$

$$E_{2\,compression} = 2RTln\ \frac{V}{v_2} \tag{7b}$$

(R = constante des gaz, T = température absolue.)

L'énergie de recharge est composée de la somme des énergies de charge des atomes individuels et de l'énergie due aux forces interioniques. Exprimons par une formule d'abord l'énergie de charge des atomes individuels.

Si nous désignons par D la constante diélectrique du milieu dans lequel se trouve l'ion à charger, par a le rayon de l'ion (nous attribuons à l'ion une symmétrie sphérique), il faut, pour amener la charge de de l'infini à la surface de la sphère possédant déjà la charge e le travail

$$dA = \frac{e\,de}{a\,D} \tag{8}$$

Pour charger un atome neutre afin d'obtenir un ion avec la charge $z\varepsilon$, il faut l'énergie

$$A = \int_0^{z\varepsilon} \frac{e\,de}{a\,D} = \frac{(z\varepsilon)^2}{2\,a\,D} \tag{9}$$

(z = valence de l'ion, ε = charge d'un ion monovalent). Le travail pour recharger N cations et N anions (N = nombre d'Avogadro), dans un milieu ayant la constante diélectrique D, devient donc

$$\frac{N(z\varepsilon)^2}{2\,a_{cation}\cdot D} + \frac{N(z\varepsilon)^2}{2\,a_{anion}\cdot D} \tag{10}$$

Si nous calculons avec un rayon moyen de cation et d'anion (nous définissons le rayon moyen:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a_{cation}} + \frac{1}{a_{anion}}\right) \qquad (11))$$

nous trouvons pour la première partie de l'énergie de recharge, la valeur

$$\frac{2\,N\,z^2\,\varepsilon^2}{2\,a\,D} \qquad (12)$$

Passons maintenant au calcul des forces interioniques. Chaque cation est entouré d'une zone dans laquelle il y a en moyenne plus d'anions que de cations. Cette zone est donc chargée négativement et facilite par conséquent la recharge de l'ion. D'une façon analogue une zone positive autour de chaque anion facilite la recharge des anions.

Cette deuxième partie de l'énergie de recharge représente donc une énergie gagnée.

Debye et Hückel donnent pour cette énergie fournie par les forces interioniques, l'expression

$$W = \frac{-2\,N\,(z\varepsilon)^2}{3\,D}\,\varkappa \qquad (13)$$

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{DkT.1000}} \cdot \sqrt{c.\,z^2} \qquad (14)$$

(k = constante de Boltzmann, c = concentration de la solution en molécules-grammes par litre).

Le travail de recharge devient donc:

$$E_{recharge} = \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{2aD} - \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{3D}\,\varkappa \qquad (15)$$

$$= \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{2aD} - \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{3D}\sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{DkT.1000}}\,\sqrt{c.z^2} \qquad (16)$$

L'expression (6) donne maintenant

$$2RT\ln\frac{V}{v_1} + \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{2aD_1} - \frac{2Nz^3\varepsilon^2}{3}\sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kT.1000}} \cdot \frac{\sqrt{c_1}}{D_1\sqrt{D_1}} =$$

$$2RT\ln\frac{V}{v_2} + \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{2aD_2} - \frac{2Nz^3\varepsilon^2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kT.1000}} \cdot \frac{\sqrt{c_2}}{D_2\sqrt{D_2}} \qquad (17)$$

$$2RTln\frac{v_2}{v_1} = 2RTln\frac{c_1}{c_2} = \frac{2Nz^2\varepsilon^2}{2a}\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right) -$$

$$\frac{2Nz^3\varepsilon^2}{3}\sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kT.1000}}\left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2\sqrt{D_2}}-\frac{\sqrt{c_1}}{D_1\sqrt{D_1}}\right) \qquad (18)$$

En tenant compte que $\frac{R}{N} = k$ on trouve

$$ln\frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2\varepsilon^2}{2akT}\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right) - \frac{z^3\varepsilon^2}{3kT}\sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kT.1000}}\left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2\sqrt{D_2}}-\frac{\sqrt{c_1}}{D_1\sqrt{D_1}}\right) \qquad (19)$$

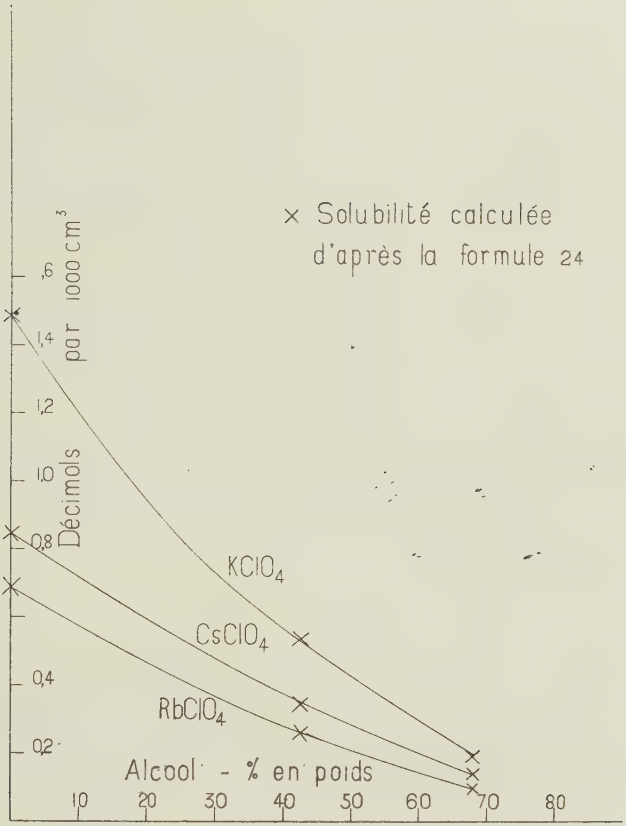
$$log_{10}\frac{c}{c_2} = \frac{z^2\varepsilon^2}{2.2{,}303.a.k.T}\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right) -$$

$$\frac{z^3\varepsilon^2}{3.2{,}303.k.T.}\sqrt{\frac{8\pi N\varepsilon^2}{kT.1000}}\left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2\sqrt{D_2}}-\frac{\sqrt{c_1}}{D_1\sqrt{D_1}}\right) \qquad (20)$$

Pour des solutions suffisamment diluées, les forces interioniques, qui sont représentées par le deuxième terme de l'expression (20), sont relativement faibles et deviennent négligeables par rapport au premier terme provenant de l'énergie nécessaire pour la recharge des ions seuls. L'équation (20) devient alors:

$$log_{10}\frac{c_1}{c_2} = \frac{z^2\varepsilon^2}{2.2{,}303.a.k.T}\left(\frac{1}{D_2}-\frac{1}{D_1}\right) \qquad (21)$$

Ces formules expliquent la régularité des courbes de solubilité que nous avons relevée page 16. La fig. 2 donne les courbes de la solubilité de trois sels, respectivement mono-monovalent, monobivalent et bi-bivalent, calculées d'après la théorie avec $a = 2{,}0$ Å; et une courbe de sel mono-monovalent calculée avec $a = 3{,}0$ Å.



ERRATUM — Sous la graphique lire :
Fig. 3 — Solubilité des perchlorates alcalins dans les mélanges d'eau et d'alcool déterminée expérimentalement.

Influence de la constante diélectrique.

Si $D_2 < D_1$, nous avons $log \frac{c_2}{c_1} < o$ donc $c_2 < c_1$.

La solubilité d'un électrolyte diminue avec la diminution de la constante diélectrique.

Influence de la charge des ions.

La solubilité relative $\frac{c_2}{c_1}$ d'un électrolyte bi-bivalent (du type $CaSO_4$) est beaucoup plus petite que la solubilité relative $\frac{c'_2}{c'_1}$ d'un électrolyte mono-monovalent. Si les rayons moyens des ions des deux électrolytes sont égaux, on trouve la relation

$$\left(\frac{c_2}{c_1}\right)_{bi\text{-}bivalent} = \left(\frac{c'_2}{c'_1}\right)^4_{mono\text{-}monovalent} \qquad (22)$$

Influence du rayon des ions.

Pour deux sels du même type, on trouve que la solubilité relative est plus petite pour l'électrolyte donnant des ions relativement petits.

Les formules (20) et (21) peuvent servir à la détermination du rayon moyen des ions d'un électrolyte. Pour cela, il suffit de déterminer la solubilité de cet électrolyte dans deux solvants différents pour lesquels les constantes diélectriques sont connues, et de calculer le rayon a d'après ces formules.

On obtient pour la température de 20°, pour laquelle Nernst a établi les constantes diélectriques des mélanges d'eau et l'alcool la formule suivante, qui ne s'applique que pour les électrolytes mono-monovalents:

$$a = \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{8{,}126.10^5 . \log_{10}\frac{c_1}{c_2} + 1{,}959.10^8 \left(\frac{\sqrt{c_2}}{D_2\sqrt{D_2}} - \frac{\sqrt{c_1}}{D_1\sqrt{D_1}}\right)} \qquad (23)$$

ou en négligeant les forces interioniques (formule (21)) :

$$a' = \frac{\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1}}{8{,}126.10^5 . \log_{10}\frac{c_1}{c_2}} \qquad (24)$$

M. Flatt [39] a déterminé les solubilités des perchlorates alcalins dans l'eau et dans des mélanges d'eau et d'alcool.

TABLEAU III

Solubilité des perchlorates alcalins à 25° dans des mélanges d'eau et d'alcool d'après M. Flatt, en molécules-grammes par 1000 cm³ de solvant.

I	II Eau	III Alcool 50 % en vol. (42,5 % en poids)	IV Alcool 75 % en vol. (67,9 % en poids)
$KClO_4$	0,1486	0,0528	0,0196
$RbClO_4$	0,0688	0,0260	0,00955
$CsClO_4$	0,0848	0,0350	0,0136

La formule (24) donne les valeurs suivantes pour a (troisième colonne du tableau IV).

TABLEAU IV

Valeurs de a en Å, pour les perchlorates alcalins, calculées de la solubilité dans les mélanges d'eau et d'alcool.

I	II à partir de la solubilité dans :	III formule (24) $a' =$	IV formule (23) $a =$
$KClO_4$	l'eau et l'alcool à 50 %	1,80	1,74
	l'eau et l'alcool à 75 %	1,84	1,82
	l'alcool à 50 % et à 75 %	1,89	1,92
$RbClO_4$	l'eau et l'alcool à 50 %	1,94	1,85
	l'eau et l'alcool à 75 %	1,89	1,87
	l'alcool à 50 % et à 75 %	1,87	1,90
$CsClO_4$	l'eau et l'alcool à 50 %	2,10	1,99
	l'eau et l'alcool à 75 %	2,04	2,00
	l'alcool à 50 % et à 75 %	1,98	1,99

Dans la quatrième colonne on trouve les valeurs de a calculées avec la formule plus précise (23). On constate que, pour ces sels, l'influence des forces interioniques n'est pas très grande.

Nous remarquons à cette occasion que McAulay [50] a déduit des potentiels thermodynamiques des solutions une formule ressemblant à la nôtre. Il l'applique également pour la détermination des rayons moyens des perchlorates alcalins en se servant des mêmes données pour les solubilités.

Les valeurs que McAulay donne pour les rayons moyens varient de 2,6 à 3,0 Ångström; elles sont beaucoup plus grandes que les nôtres. Nous ne comprenons pas comment l'auteur a pu trouver ces résultats en calculant avec sa formule.

Dans le tableau ci-dessous les solubilités des perchlorates alcalins ont été calculées à partir de la formule (21) et avec les valeurs les plus probables de a, soit

pour le $KClO_4$ $a' = 1{,}82$ Å
pour le $RbClO_4$ $a' = 1{,}90$ Å
pour le $CsClO_4$ $a' = 2{,}06$ Å

La concordance entre les valeurs calculées et trouvées est très bonne.

La figure 3 donne les courbes expérimentales de solubilité de ces trois sels. Les solubilités calculées d'après la formule (21) y sont aussi portées.

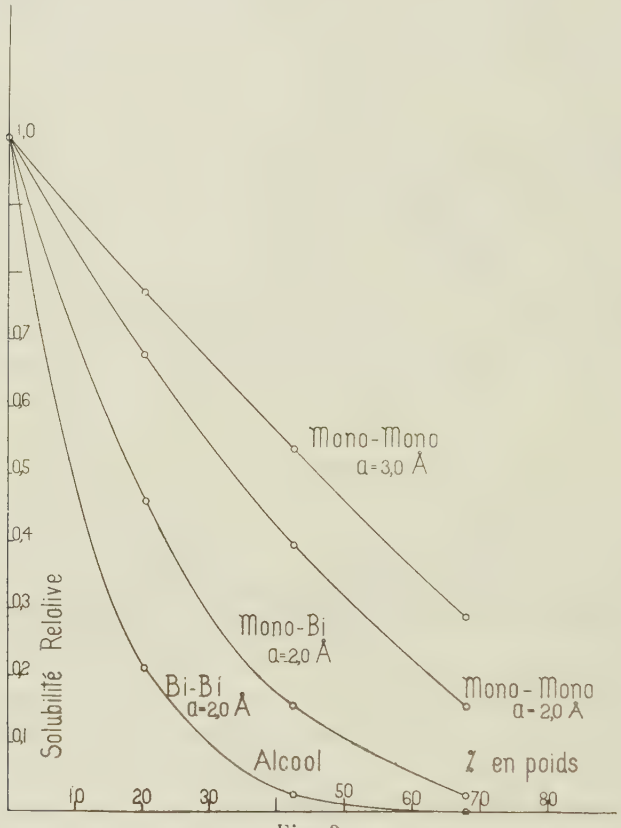


Fig. 3

Solubilité des perchlorates alcalins dans les mélanges d'eau et d'alcool déterminée expérimentalement.

La bonne concordance entre les valeurs de a calculées à partir des solubilités relatives dans l'alcool à 50% et dans l'alcool à 75% nous prouve d'abord que les dimensions des ions en solution aqueuse et dans l'alcool dilué sont sensiblement les mêmes. Malgré la variation du solvant, un changement du degré de solvatation ne semble pas avoir lieu.

Nous trouvons par ces calculs que le cation Cs^+ est plus grand que le cation Rb^+, et que celui-ci est plus grand que le cation K^+. Ceci est en accord avec les dimensions des cations alcalins dans

TABLEAU V

Solubilité à 25° des perchlorates alcalins, en molécules-grammes par 1000 cm³ de solvant.

I	II *a* employé dans le calcul	III Solubilité dans l'eau	IV Solubilité dans l'alcool 50 % en vol.	V Solubilité dans l'alcool 75 % en vol.
$KClO_4$	1,82	Calc. (0,1486) Trouv. 0,1486	0,0536 0,0528	0,0192 0,0196
$RbClO_4$	1,90	Calc. (0,0688) Trouv. 0,0688	0,0259 0,0260	0,00967 0,00955
$CsClO_4$	2,06	Calc. (0,0848) Trouv. 0,0848	0,0344 0,0350	0,0139 0,0136

les sels solides, mais en désaccord avec ce qu'on a déduit à partir de la mobilité des cations alcalins en solution aqueuse. (Voir page 9.)

En plus, nous remarquons que ces rayons des ions concordent remarquablement bien avec les dimensions des ions dans les perchlorates alcalins cristallisés.

Si nous admettons un arrangement des ions dans les cristaux des perchlorates analogue à celui du chlorure de potassium (cube à faces centrées) nous trouvons le rayon moyen par l'expression

$$a^* = \frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{\text{Volume moléculaire}}{2\,N}} \qquad (25)$$

Les valeurs de a^* calculées d'après cette formule se trouvent dans la colonne IV du tableau VI.

TABLEAU VI

Valeurs de a en Å calculées à partir du volume moléculaire et de la solubilité.

I	II Densité (à 20°) du sel	III Volume moléculaire du sel.	IV Formule (25) (Volume moléculaire)	V (Volume moléculaire)	VI (Solubilité)
$KClO_4$	2,52	55,0	$a^* = 1,78$	$a^{**} = 1,99$	$a' = 1,82$
$RbClO_4$	2,9	63,8	1,87	2,09	1,90
$CsClO_4$	3,327	69,8	1,93	2,16	2,06

Dans la colonne V nous donnons les rayons moyens des ions dans les cristaux, calculés pour un arrangement tétraèdrique des constituants. On voit facilement que cet arrangement doit donner la plus grande valeur possible pour le rayon moyen des ions dans les cristaux.

En résumé, nous concluons que les perchlorates alcalins ne s'hydratent pas dans un solvant mixte d'eau et d'alcool. La composition du solvant au voisinage des ions est sensiblement la même qu'à une grande distance des ions.

Nous sommes donc en contradiction avec l'opinion de McAulay [50] qui admet l'existence d'une couche d'eau autour des ions se trouvant dans le mélange d'eau et d'alcool. Etant donné que les valeurs que McAulay donne pour les rayons moyens des ions sont certainement erronées, elles ne permettent pas de tirer une conclusion pour ou contre l'existence d'ions hydratés.

VI. DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DE QUELQUES ELECTROLYTES DANS DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL

Dans le chapitre précédent nous avons développé, concernant les électrolytes forts, une théorie de la solubilité relative dans laquelle les phénomènes de solvatation n'interviennent pas. Nous avons montré qu'il est possible de calculer la solubilité des perchlorates alcalins dans des mélanges d'eau et d'alcool à partir de la constante diélectrique du solvant, des charges des ions et de leurs diamètres moyens dans les sels cristallisés.

Nous avons pu montrer que les cations alcalins K^+, Rb^+ et Cs^+, ainsi que l'anion perchlorate, ne sont pas hydratés dans ces solutions.

On admet généralement que les petits ions s'hydratent plus facilement que les ions relativement grands. Il était par conséquent intéressant d'étudier la solubilité de quelques autres électrolytes forts qui présentent plus de probabilité que les perchlorates alcalins de former des hydrates dans l'alcool dilué.

Nous avons d'abord choisi le chlorure de potassium afin de voir si l'anion chlorure se comporte autrement que l'anion perchlorate. Ceci établi, nous pouvons comparer le cation Na^+ avec le cation K^+ en déterminant également la solubilité du chlorure de sodium.

Le bromure de sodium cristallise avec deux molécules d'eau. Nous avons voulu voir quelles sont les conséquences pour la solubilité qu'entraîne la présence d'eau dans ce sel à l'état solide.

Nous avons ensuite déterminé la solubilité du sulfate de sodium décahydraté comme type de sel possédant une grande quantité d'eau de cristallisation.

Finalement nous avons établi la courbe de solubilité de l'acide picrique comme exemple d'un électrolyte fort, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

A. Appareils et Mode Opératoire.

Thermostat.

Le thermostat était constitué par un bac rectangulaire en fer, doublé intérieurement de tôle de plomb. Sa contenance était d'environ 50 litres (dimensions 60×35×21 cm). Pour réduire dans la mesure du possible l'échange de chaleur avec l'extérieur, les parois latérales étaient doubles. La circulation de l'eau était établie à l'aide d'un agitateur à palettes mu par une turbine à eau.

Le chauffage se faisait avec du gaz d'éclairage; la température était maintenue constante au moyen d'un thermorégulateur à toluène analogue à celui décrit par M. Flatt [39].

(Voir figure 4, A).

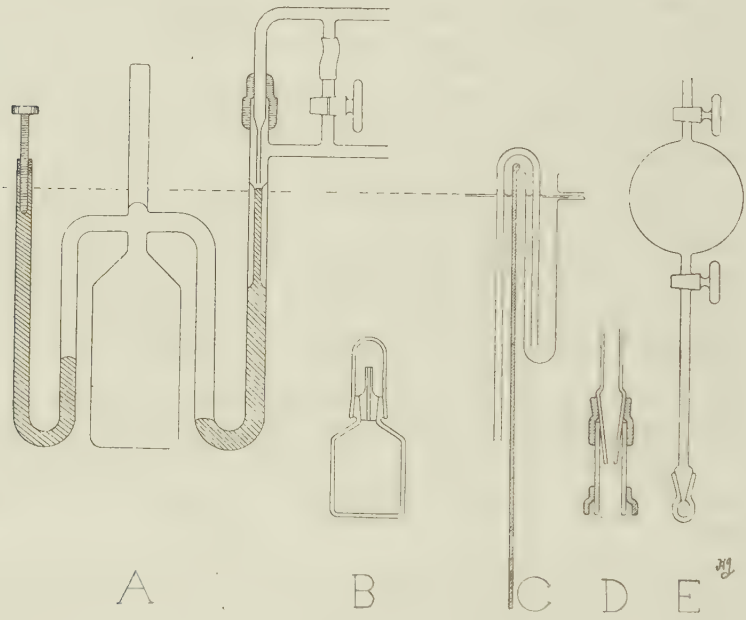


Fig. 4

Thermorégulateur, pycnomètre, trop-plein et pipette.

Le thermostat était réglé à 25,00° à l'aide d'un thermomètre étalon. La constance de la température a été contrôlée par un thermomètre de Beckmann gradué en 1/100°. Les variations de la température, qui étaient d'ailleurs dues à l'inconstance de la pression du gaz d'éclairage, ne dépassaient pas 0,01°.

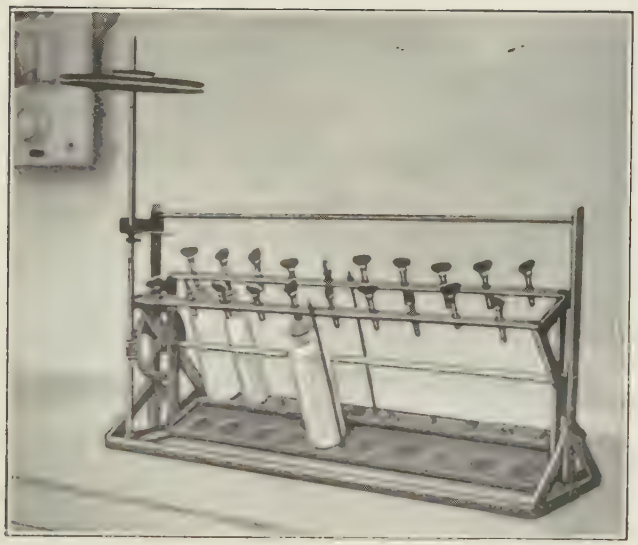


Fig. 3.

Appareil d'agitation pour les essais de solubilité.

Pour maintenir l'eau limpide, il était avantageux de laisser goutter de l'eau fraîche dans le bac. Le niveau d'eau était réglé par le trop-plein représenté par la figure 4, C.

Pour les déterminations de solubilité, nous avons placé dans le thermostat un appareil d'agitation comprenant un chassis fixe et un cadre en laiton, mobile, qui tournait lentement autour d'un axe horizontal et qui portait les tubes renfermant les solutions. Le mouvement était assuré par une turbine à eau par l'intermédiaire d'un engrenage à vis sans fin. (Voir figure 5.)

Les tubes étant renversés deux fois par tour, l'état de saturation était très vite atteint, comme nous l'ont montré quelques essais d'orientation. Nous avons ainsi constaté que la saturation de l'eau en chlorure de sodium est atteinte au bout d'une demi-heure.

B. Préparation des Mélanges d'Eau et d'Alcool.

Nous avons employé pour nos essais des mélanges contenant respectivement 10, 25, 50 et 75 cm^3 d'alcool pour 100 cm^3 de mélange.

Ces solutions ont été préparées à partir d'alcool à 96% qu'on avait dilué avec de l'eau. La composition exacte des mélanges a été contrôlée en déterminant les densités. A cet effet nous nous sommes servis d'un pycnomètre représenté dans la figure 4, B et qui a été décrit par M. Flatt.[39]

Les densités des solutions employées étaient:

Alcool à	8,05 %	en poids,	10 %	en volume	d_{25}	=	0,9834
»	20,4 %	»	»	25 %	»	»	=	0,9658
»	42,5 %	»	»	50 %	»	»	=	0,9264
»	67,9 %	»	»	75 %	»	»	=	0,8686

C. Préparation des Corps Solides à l'état absolument pur.

Nous avons préparé les chlorures de potassium et de sodium purs en recristallisant plusieurs fois les meilleurs produits du commerce et en contrôlant leur pureté par des réactions appropriées.

Pour obtenir du sulfate de sodium pur, nous avons recristallisé le sel de Glauber commercial. Le produit humide a été séché

en l'abandonnant pendant quelques jours sous une cloche sous laquelle se trouvait également une certaine quantité de sulfate de sodium anhydre. Celui-ci absorbe quantitativement l'eau libre sans déshydrater le décahydrate.

Pour le bromure de sodium il n'était pas possible d'éliminer par cristallisation les traces de chlorure qui se trouvaient dans tous nos produits commerciaux. Nous avons préparé ce sel de la façon suivante: Le brome pur du commerce a été traité trois fois avec une solution de bromure de sodium pour transformer le chlore libre en chlorure. Après décantation et lavage avec de l'eau, nous avons laissé couler le brome dans une solution de bicarbonate de sodium contenant de l'eau oxygénée. Le bromure de sodium obtenu par évaporation de cette solution a été recristallisé deux fois et séché avec du bromure de sodium anhydre suivant le procédé indiqué ci-dessus pour le sulfate de sodium décahydraté.

La pureté de ce produit a été contrôlée par un dosage quantitatif de l'anion bromure (titrage potentiométrique avec du nitrate d'argent).

Pour obtenir de l'acide picrique à l'état pur, nous l'avons recristallisé deux fois dans l'alcool. Le contrôle de la pureté se faisait par titrage avec de l'eau de baryte décinormale.

D. Mode opératoire pour la Détermination de la Solubilité.

Dans un tube à essai d'une grandeur appropriée on place une certaine quantité de substance solide, on étire la partie supérieure du tube et on introduit ensuite le solvant. Après avoir scellé le tube, on le fixe sur le cadre de l'appareil d'agitation dans le thermostat en reliant la partie étirée du tube avec la vis du cadre au moyen d'un tuyau de caoutchouc.

Les échantillons ont été laissés dans le thermostat pendant au moins trente-six heures. Nous nous sommes rendus compte que la saturation est ainsi atteinte.

L'équilibre étant établi, on prélève la solution saturée à l'aide d'une pipette spéciale représentée dans la figure 4, E. Cette pipette, préalablement pesée, est évacuée à la trompe. On introduit la pointe, munie d'un petit filtre, (voir la figure 4, D), dans la

solution et on ouvre le robinet inférieur ce qui fait monter la solution filtrée dans l'ampoule.

En repesant la pipette remplie, on détermine la quantité de solution qui s'y trouve. On laisse couler la solution dans une capsule de platine tarée, on rince la pipette avec un peu d'eau, on évapore à sec et on pèse.

Pour la détermination de la solubilité de l'acide picrique, nous avons remplacé l'évaporation de la solution saturée par un titrage avec de l'eau de baryte décinormale en nous servant de la phénolphtaléine comme indicateur.

E. Détermination de la Composition du Solvant dans les Dissolutions des Sels Hydratés.

Quand on dissout un sel hydraté dans l'alcool dilué («solvant A») il y a changement de la composition du solvant par le fait que l'eau de cristallisation correspondant à la quantité de sel dissous, s'ajoute au solvant. La nouvelle composition du solvant («solvant B») est calculée facilement à partir de la concentration de l'alcool employé et de la solubilité établie suivant le mode opératoire décrit précédemment.

Soit

n = le nombre de molécules-grammes d'eau de cristallisation par molécule-gramme de sel,

a = le pourcent (en poids) d'alcool du solvant employé («solvant A»),

b = le pourcent (en poids) d'alcool du solvant obtenu («solvant B»),

s = la solubilité du sel en molécules-grammes par 1000 g de solvant obtenu («solvant B»);

il résulte:

$$b = a\ (1 - s.n.0{,}018) \qquad (26)$$

(car 1000 g de solvant B contiennent $s.n.18$ g d'eau provenant de s molécules-grammes de sel dissous. La quantité de solvant A employée est donc $(1000 - s.n.18)$ g, qui correspond à $\frac{a}{100}\ (1000 - s.n.18)$ g d'alcool pur. Cette quantité d'alcool se trouve dans 1000 g de solvant B. La teneur en alcool de ce solvant est par conséquent

$$a\ (1 - s.n.\ \frac{18}{1000})\Big).$$

F. Résultats.

Solubilité du chlorure de potassium dans l'alcool dilué.

Les valeurs données par plusieurs auteurs sont assez discordantes. Pour la température de 25° nous disposons d'un travail d'Armstrong, Eyre, Hussey et Paddison.[51] L'allure de la courbe que ces auteurs donnent est en désaccord avec notre théorie. Une nouvelle détermination de la courbe de solubilité était donc indispensable.

Le tableau VII résume nos résultats.

TABLEAU VII

Solubilité à 25° du chlorure de potassium dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool % en poids	II g KCl pour 100 g solvant	III g KCl pour 100 g solution	IV g KCl pour 100 cm³ solvant	V Molécules-g pour 1000 cm³ solvant
(0)	(35,86)	(26,40)	(35,76)	(4,80)
20,4	19,724			
	19,665			
	19,705			
	moy. 19,698	16,457	19,025	2,5516
42,5	9,230			
	9,052			
	9,215			
	9,152			
	moy. 9,162	8,393	8,488	1,1384
67,9	2,2751			
	2,2797			
	2,2784			
	moy. 2,2777	2,2269	1,9784	0,26534

La solubilité dans l'eau à 25° est tirée des International Critical Tables.[52]

Solubilité du chlorure de sodium dans l'alcool dilué.

En comparant les valeurs pour les déterminations de la solubilité de ce sel dans les mélanges d'eau et d'alcool, nous trouvons de nouveau dans la littérature de fortes discordances. A une température de 25° il n'existe de détermination que pour les mélanges contenant au maximum environ 20% d'alcool.[51]

Nous donnons nos résultats dans le tableau VIII.

La solubilité à 25° du chlorure de sodium dans l'eau est tirée des International Critical Tables.[53]

TABLEAU VIII

Solubilité à 25° du chlorure de sodium dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool % en poids	II g NaCl pour 100 g solvant	III g NaCl pour 100 g solution	IV g NaCl pour 100 cm³ solvant	V Molécules-g pour 1000 cm³ solvant
(0)	(35,923)	(26,430)	(35,818)	(6,127)
20,4	22,888			
	22,828			
	moy. 22,858	18,605	22,077	3,7763
42,5	12,973			
	12,776			
	12,769			
	moy. 12,839	11,378	11,894	2,0346
67,9	4,0668			
	4,0669			
	4,0876			
	moy. 4,0738	3,9145	3,5385	0,60529

Solubilité du bromure de sodium dans l'alcool dilué.

Dans la littérature il n'existe que les déterminations de Cocheret [54] faites à la température de 30°.

Nos résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous, dans lequel nous avons exprimé la solubilité en g de NaBr anhydre.

TABLEAU IX

Solubilité à 25° du $NaBr.2H_2O$ dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool employé 0/0 en poids	II Alcool correspondant à la solution saturée 0/0 en poids	III g NaBr pour 100 g solvant	IV g NaBr pour 100 g solution	V g NaBr pour 100 cm³ solvant	VI Molécules-g pour 10 0 cm³ solvant
(0)	(0)	(93,55)	(48,32)	(93,45)	(9,08)
20,4	14,9	77,323			
		77,182			
		77,282			
		moy. 77,262	43,586	75,214	7,3080
42,5	34,0	57,469			
		57,387			
		moy. 57,428	36,479	54,178	5,2638
67,9	59,9	33 699			
		33,808			
		moy. 33,754	25,236	29,946	2,9097

La solubilité à 25° du bromure de sodium dans l'eau est tirée des International Critical Tables. [53]

Il était nécessaire de se rendre compte si le bromure de sodium hydraté qui reste à l'état solide quand la saturation est atteinte, ne perd pas son eau de cristallisation en donnant du bromure de sodium anhydre.

Pour cela nous avons établi la composition du solvant correspondant à la solution de bromure de sodium dans un mélange d'eau et d'alcool qui est saturé à 25° de $NaBr.2H_2O$ et de NaBr anhydre.

Cette solution peut être obtenue par deux méthodes: on peut traiter le bromure de sodium hydraté en grand excès avec un solvant très riche en alcool. La dissolution de ce sel est accompagnée d'une déshydratation du bromure de sodium hydraté avec précipitation de NaBr anhydre.

D'autre part, on obtient la même solution en partant de bromure de sodium anhydre et d'un solvant relativement riche en eau qui cédera une partie d'eau pour former du $NaBr.2H_2O$ solide.

On détermine la concentration du solvant correspondant à la saturation avec les deux sels anhydre et hydraté en prélevant, à l'aide de la pipette, une prise de cette solution et en la distillant. On détermine la densité du distillat et on en déduit la composition.

Pour cette distillation il est de toute nécessité que le solvant passe intégralement dans le distillat et que soit évitée toute perte de liquide qui pourrait résulter d'une condensation incomplète des vapeurs, on fait donc passer un courant d'air sec par le ballon de distillation et on condense les vapeurs avec de la neige carbonique.

Nous avons trouvé pour la composition du solvant donnant à 25° la saturation en NaBr anhydre et en $NaBr.2H_2O$:

87,75% alcool en partant de NaBr anhydre et d'un alcool trop dilué (environ 85%),

87,05% alcool en partant de NaBr anhydre et d'un alcool trop dilué (environ 85%),

87,25% alcool en partant de $NaBr.2H_2O$ et d'un alcool trop concentré (environ 90%),

moyenne 87,35%.

Solubilité du sulfate de sodium décahydraté dans l'alcool dilué.

Nous avons d'abord établi à partir de quelle concentration d'alcool le décahydrate perd son eau de cristallisation et nous avons trouvé qu'une solution saturée à 25° en $Na_2SO_4.10H_2O$ et en Na_2SO_4 anhydre, contient un alcool à 52,9 %. (53,1 % trouvé à partir de Na_2SO_4 et d'un alcool trop dilué, 52,7 % trouvé à partir de $Na_2SO_4.10H_2O$ et d'un alcool trop concentré).

Nos résultats pour les solubilités du sulfate de sodium concordent assez bien avec ceux de Schreinemakers [55] et de de Bruyn. [56] Nous les donnons dans le tableau X.

TABLEAU X

Solubilité à 25° du $Na_2SO_4.10H_2O$ dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool employé % en poids	II Alcool correspondant à la solution saturée % en poids	III g Na_2SO_4 pour 100 g solvant	IV g Na_2SO_4 pour 100 g solution	V g Na_2SO_4 pour 100 cm^3 solvant	VI Molécules-g pour 1000 cm^3 solvant	VII Densité de la solution à 25°
(0)	(0)	(27,85)	(21,78)	(27,77)	(1,96)	
20,4	18,6	7,037				
		7,018				
		6 995				
		moy 7,017	6,557	6,795	0,4783	1,0244
37,3	36,7	1,265				
		1,276				
		1,236				
		1,239				
		moy 1,254	1,239	1,177	0,08281	0,9414
—	52,9	0,388				
		0,394				
		0,391				
		0,383				
		0,399				
		0,397				
		0,400				
		0,381				
		0,379				
		moy 0,390	0,388	0,352	0,0248	0,9039

La solubilité dans l'eau est tirée des International Critical Tables.[57]

Solubilité de l'acide picrique dans l'alcool dilué.

La littérature donne des résultats tout à fait discordants pour la solubilité de l'acide picrique. Une détermination de la courbe de solubilité était donc indispensable.

Le tableau XI donne nos valeurs.

TABLEAU XI

Solubilité à 25° de l'acide picrique dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool 0/0 en poids	II g acide picrique pour 100 g solvant	III g acide picrique pour 100 g solution	IV g acide picrique pour 100 cm³ solvant	V Molécules g pour 1000 cm³ solvant
0	1,264			
	1,271			
	moy. 1,268	1,252	1,264	0,05520
8,05	1,496			
	1,514			
	1,495			
	moy. 1,502	1,480	1,477	0,06449
20,4	2,163			
	2,124			
	2,154			
	moy. 2,147	2,102	2,074	0,09053
42,5	6,401			
	6,353			
	moy. 6,377	5,995	5,908	0,25794
67,9	12,79			
	12,85			
	moy. 12,82	11,36	11,14	0,4862

La figure 6 donne les courbes de solubilité de ces différents corps.

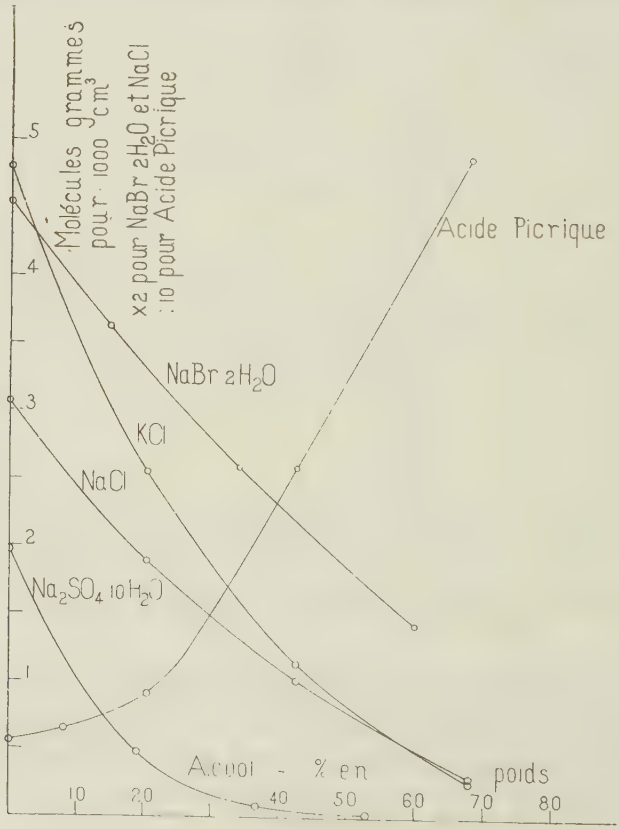


Fig. 6 — Solubilités d'après nos déterminations.

G. Discussion des Résultats et Conclusions.

Dans le tableau XII nous donnons les solubilités relatives.

TABLEAU XII

Solubilités relatives à 25° de quelques sels et de l'acide picrique dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Alcool % en poids	II KCl	III NaCl	IV NaBr. $2H_2O$	V Na_2SO_4. $10H_2O$	VI Acide picrique
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
8,05					1,169
14,9			0,8048		
18,6				0,2440	
20,4	0,5316	0,6163			1,641
34,0			0,5797		
36,7				0,0421	
42,5	0,2372	0,3321			4,674
52,9				0,0126	
59,9			0,3204		
67,9	0,0553	0,0988			8,8078

En comparant les courbes respectives du perchlorate de potassium et du chlorure de potassium, nous constatons d'abord que la diminution de la solubilité relative par augmentation de la teneur en alcool est plus forte pour le chlorure que pour le perchlorate. En reprenant les considérations théoriques que nous avons développées page 16 et suivantes, nous concluons que le rayon moyen des ions pour le chlorure de potassium est plus petit que pour le perchlorate de potassium, ce qui signifie que l'anion chlorure est plus petit que l'anion perchlorate, comme on doit le prévoir si on ne veut pas admettre l'existence d'une zone d'hydratation autour de l'anion chlorure.

En appliquant les formules (23) et (21) pour le calcul du rayon moyen des ions K^+ et Cl^- d'après la solubilité du chlorure de potassium dans l'alcool dilué, on trouve les valeurs indiquées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Valeurs de a en Å pour le KCl, calculées de la solubilité dans des mélanges d'eau et d'alcool.

I Calculé en partant des solubilités dans :	II Calculé avec formule (24) $a' =$	III Calculé avec formule (23) $a =$
Eau et alcool à 42,5 %	1,29	1,43
Eau et alcool à 67,9 %	1,29	1,56
Alcool à 20,4 % et alcool à 67,9 %	1,30	1,65

Nous avons omis les valeurs de a calculées pour deux points voisins de la courbe, étant donné que de petites erreurs dans la détermination des solubilités et des constantes diélectriques donneraient pour ces cas des valeurs de a qui pourraient être très erronées.

Dans les deux colonnes on trouve une concordance suffisante pour le rayon moyen. Nous remarquons toutefois une différence sensible entre les valeurs moyennes calculées suivant les deux formules. En effet, les concentrations des solutions de chlorure de potassium sont tellement fortes que les forces interioniques interviennent nécessairement; la formule (23) donne par conséquent de meilleures valeurs.

A partir du volume moléculaire du chlorure de potassium cristallisé, on trouve pour le rayon moyen des ions la valeur 1,57 Å, qui concorde très bien avec les rayons calculés suivant la formule (23). Nous concluons de nouveau que ni le cation K^+, ni l'anion Cl^- ne sont hydratés dans ces solutions.

La comparaison des courbes de solubilité du chlorure de sodium et du chlorure de potassium montre que le rayon du cation Na^+ est plus grand que celui du cation K^+.

D'après le système périodique, on attendrait le contraire, nous sommes donc amenés à croire que le volume du cation Na^+ est augmenté par une hydratation.

Nous avons calculé à l'aide des formules (23) et (24) les valeurs de a pour le chlorure de sodium.

TABLEAU XIV

Valeurs de a en Å pour le NaCl, calculées de la solubilité dans l'alcool dilué.

I Calculé en partant des solubilités dans :	II Calculé avec formule (24) $a' =$	III Calculé avec formule (23) $a =$
Eau et alcool à 42,5 %	1,68	1,47
Eau et alcool à 67,9 %	1,61	1,72
Alcool à 20,4 % et alcool à 67,9 %	1,61	1,87

Etant donné que la concentration des solutions de chlorure de sodium est assez élevée (0,7 à 6 fois normal), seule la formule (23) peut donner de bonnes valeurs pour a. On doit attribuer la concordance entre les valeurs obtenues avec la formule (24) à une compensation de deux effets.

Le volume moléculaire du chlorure de sodium cristallisé donne un rayon moyen des ions de 1,41 Å, donc une valeur nettement plus petite que celle obtenue à partir de la solubilité du chlorure de sodium. Nous croyons donc à l'existence d'un cation sodium hydraté dans les solutions de chlorure de sodium dans des mélanges d'eau et d'alcool.

Le rayon moyen des ions calculé à partir de la courbe de solubilité n'est cependant pas beaucoup plus grand que le rayon obtenu du volume moléculaire; nous en concluons que l'hydratation du cation sodium n'est que faible.

La courbe de solubilité du bromure de sodium est analogue aux courbes que nous venons de discuter; il semble donc que la présence d'eau d'hydratation dans le sel cristallisé est sans importance pour l'allure de la courbe.

L'anion bromure devant être plus grand que l'anion chlorure d'après le système périodique, on prévoit une courbe de solubilité beaucoup plus plate pour le bromure que pour le chlorure de sodium, ce que confirme l'expérience.

Pour le sulfate de sodium nous avons obtenu une courbe de solubilité qui a l'allure caractéristique des sels mono-bivalents (voir page 22), ce qui montre que la présence de dix molécules d'eau dans le sel cristallisé est sans influence sur la solubilité relative.

La solubilité de l'acide picrique augmente avec la teneur en alcool du solvant. Il est certain que la solubilité de cette substance est due, au moins partiellement, à son caractère organique. Les forces de dissolution sont donc dans ce cas d'une nature différente de celles que nous avons étudiées jusqu'à présent, et elles échappent à l'heure actuelle à notre connaissance.

VII. ETUDE DES PRESSIONS PARTIELLES DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL CONTENANT UN CORPS DISSOUS

Quand on dissout un corps solide dans un solvant pur, on obtient toujours une diminution de la tension de vapeur qu'on peut d'ailleurs calculer d'après la loi de Raoult.

On peut se demander ce qui arrive quand on dissout un solide dans un mélange de deux solvants. Il est à prévoir que la tension de vapeur est également changée par la présence du corps dissous, et il est particulièrement intéressant de voir comment varient les pressions partielles des deux constituants du solvant en dissolvant dans ce mélange un troisième corps.

Nous nous sommes proposés d'étudier spécialement les solutions dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique.

Le seul travail que nous avons pu trouver à ce sujet dans la littérature a été publié par Kablukow, Solomonow et Galine.[58] Ces auteurs ont déterminé les pressions totales et la composition des vapeurs de solutions de différents corps dans des mélanges d'eau et d'alcool et les ont comparées avec celles des mélanges seuls. Ils ont trouvé que les corps facilement solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool abaissent fortement la teneur en eau des vapeurs. Les substances plus solubles dans l'alcool que dans l'eau produisent l'effet inverse, c'est-à-dire diminuent la teneur en alcool des vapeurs.

Ces résultats pourraient être interprétés de la manière suivante. Les corps solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool donnent dans le solvant mixte des particules hydratées, d'où résulte un changement de la composition du solvant qui deviendrait alors plus riche en alcool que le solvant initial. Ceci cause une diminution de la pression partielle de l'eau et peut même donner une augmentation de la tension de l'alcool comme ces auteurs l'ont constaté. D'après cette manière de voir, on admettrait donc une hydratation du corps dissous.

Pour les substances plus solubles dans l'alcool que dans l'eau, on doit alors croire à l'existence d'«alcoolates» (particules du corps dissous combinées avec des molécules d'alcool) dans le solvant mixte.

En examinant le mode opératoire de Kablukow, Solomonow et Galine, qui se prête à différentes critiques, nous devons croire que les valeurs données par ces auteurs sont assez inexactes. D'après nos propres expériences, nous croyons tout particulièrement que la condensation des vapeurs pendant la distillation était insuffisante et qu'ils trouvent par conséquent des distillats trop pauvres en alcool.

Nous ne pouvons donc attribuer aux résultats de ces auteurs qu'une valeur restreinte et nous avons donc entrepris de déterminer avec une précision suffisante les pressions partielles de quelques solutions dans l'alcool dilué.

Ce travail se compose de deux parties. Il était nécessaire de déterminer les tensions totales des solutions et ensuite les compositions des vapeurs en équilibre avec ces solutions.

A. Détermination de la Tension de Vapeur à 25°.

Pour la détermination de la tension de vapeur, on dispose de deux principes:

a) La méthode statique consiste à mesurer directement, à l'aide d'un manomètre, la pression de la vapeur en équilibre avec le liquide pour une température donnée.

b) Suivant la méthode dynamique, on évacue lentement le récipient renfermant le liquide et on note la pression à laquelle le liquide commence à bouillir.

La difficulté principale de la méthode statique réside dans le fait qu'il est très difficile d'obtenir des liquides exempts de gaz dissous. Pour les solvants mixtes, on ne peut pas chasser les gaz dissous par ébullition, comme on a l'habitude de faire pour les solvants simples, étant donné que la composition du solvant changerait.

La méthode dynamique, d'autre part, présente également des difficultés provenant surtout du retard d'ébullition.

La Méthode Dynamique.

Nous avons fait d'abord une série d'essais d'après la méthode dynamique et nous avons construit, dans ce but, l'appareil représenté par la figure 7.

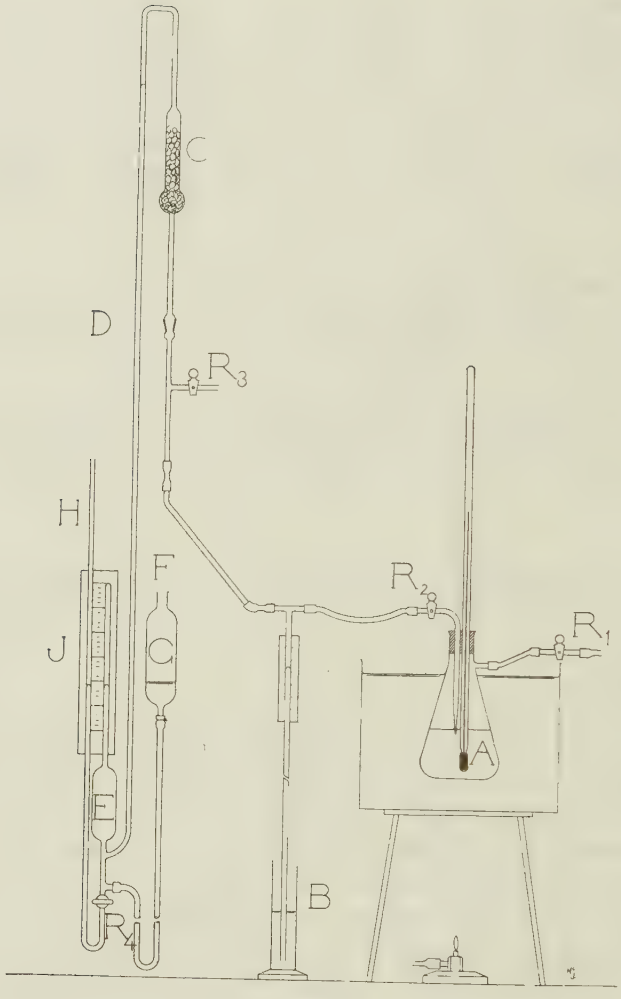


Fig. 7

Appareil à déterminer la tension de vapeur par la méthode dynamique.

La fiole A, contenant la solution et se trouvant dans un thermostat, est fermé par un bouchon à deux trous par lesquels passent respectivement un thermomètre et un tube conduisant à l'appareil de mesure. Ce dernier tube est étiré et coupé juste endessous de la surface du liquide. La fiole est reliée par l'intermédiaire du robinet R_1 avec une trompe à eau.

Le dispositif B, comprenant un vase rempli de mercure et un tube vertical d'environ 80—90 cm de longueur, permet de contrôler la vitesse avec laquelle le vide s'établit.

Le robinet R_3 permet de laisser entrer de l'air dans l'appareil; le tube C, rempli avec du chlorure de calcium, empêche le passage de vapeurs dans la jauge.

L'appareil de mesure est une modification de la jauge de MacLeod. Il comprend un récipient cylindrique fermé E d'environ 50 cm^3 portant le tube fermé F, un tube de niveau G rempli de mercure et un tube ouvert H relié par l'intermédiaire du robinet R_4. Derrière les tubes F et H se trouve l'échelle J gravée sur un miroir.

Mode Opératoire.

Au début, seuls les robinets R_2 et R_3 sont ouverts. On abaisse le tube de niveau G pour permettre une communication directe de E avec D. On ferme R_3 et ouvre très peu le robinet R_1. Le vide s'établit très lentement dans l'appareil et l'air qui se trouve dans la jauge barbote à travers une couche très mince de liquide. On agite la fiole de temps en temps.

On saisit assez facilement le moment ou le liquide se met à bouillir, car avant l'ébullition on voit sortir du tube capillaire dans la fiole A de toutes petites bulles; mais quand la pression dans la fiole devient égale à la tension de vapeur du liquide, ces bulles deviennent très grandes.

Ceci constaté, on ferme les robinets R_2 et R_1, monte le tube de niveau G à la hauteur du tube F et note la température dans la fiole après agitation. On ouvre le robinet R_4 et déplace le tube G jusqu'à ce que le mercure dans les tubes F et H soit au même niveau.

On lit alors sur l'échelle J le volume du gaz se trouvant dans le tube F.

Connaissant le volume total de la jauge jusqu'à sa jonction avec le tube D, on peut calculer avec ces données la tension de vapeur du liquide à la température lue au thermomètre. Il faut connaître la pression atmosphérique au moment de faire l'essai.

Il est nécessaire de faire un assez grand nombre d'essais au voisinage de 25° et d'établir la pression correspondant à 25,00° par interpolation.

Dans ce but on règle le thermostat à une température un peu supérieure à 25°, car la solution se refroidit très vite par l'évaporation d'un peu de liquide lors des déterminations.

Nous nous sommes rendus compte qu'on peut obtenir des résultats exacts en faisant d'abord une série d'essais avec de l'eau pure et ensuite avec des solutions.

La Méthode Statique.

Les déterminations des tensions de vapeur par la méthode dynamique demandent cependant beaucoup de temps. Pour cette raison, nous avons essayé d'obtenir les résultats qu'il nous fallait en appliquant la méthode statique.

Nous avons employé un type de tensimètre décrit par M. Mondain Monval,[59] que nous avons légèrement modifié. Il est représenté dans la figure 8.

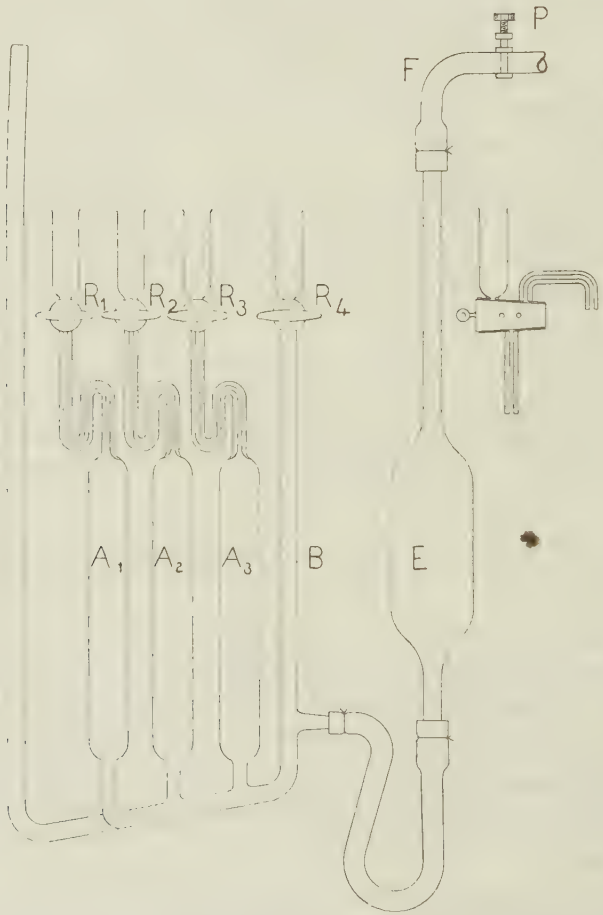


Fig. 8

Tensimètre pour la détermination statique des tensions de vapeur.

Mode Opératoire.

Les tubes A_1, A_2, A_3 et B sont d'abord remplis avec du mercure. On introduit, par les robinets à trois voies R_1, R_2, R_3,

dans A_1 quelques cm³ de solvant pur (eau et alcool),

dans A_2 quelques cm³ de solution (eau, alcool et sel),

dans A_3 quelques cm³ d'eau,

en évitant qu'il entre de l'air dans les tubes.

Le tube B sert de piège pour les bulles d'air qui pourraient être entraînées par le mercure.

En reliant le tube F avec une trompe à eau on évacue E, ce qui fait baisser le niveau du mercure dans les trois tubes A, et il s'y forme de la vapeur. En même temps, les gaz dissous dans les trois liquides passent dans la phase gazeuse. On monte le tube E un peu plus haut que les robinets R, on interrompt la communication avec la trompe et on chasse les bulles d'air en ouvrant les robinets R_1, R_2 et R_3.

Cette opération est répétée deux ou trois fois. On obtient ainsi une élimination complète des gaz dissous sans changer la composition des mélanges.

On referme les robinets R, baisse E à sa position initiale, l'évacue et ferme la pince à vis P. A l'aide d'un cathétomètre, on mesure les niveaux supérieurs et inférieurs des trois liquides dans les tubes A.

On connaît la tension de vapeur de l'eau dans A_3. Si nous établissons encore la densité des deux liquides dans A_1 et A_2, nous avons toutes les données nécessaires pour pouvoir calculer la tension de vapeur de ces deux liquides.

En désignant par

m_1 la hauteur du niveau supérieur du liquide L dans A_1,
n_1 » » » » inférieur » » L » A_1,
m_3 » » » » supérieur de l'eau dans A_3,
n_3 » » » » inférieur » » » A_3,
d_1 la densité du liquide L
d_3 » » de l'eau,
d_0 la densité du mercure,
p_1 la tension de vapeur du liquide L en mm Hg,
p_3 » » » » de l'eau en mm Hg,

on trouve la tension de vapeur du liquide L par l'expression

$$p_1 = p_3 + \left(n_3 - n_1\right) + \left(m_3 - n_3\right)\frac{d_3}{d_0} - \left(m_1 - n_1\right)\frac{d_1}{d_0} \quad (27)$$

Toutes les déterminations ont été faites à 25,00°. Le tensimètre était placé dans un thermostat rectangulaire dont deux parois latérales étaient faites de verre à glaces.

Nous donnons les résultats de nos expériences après le chapitre se rapportant à la détermination de la composition des vapeurs.

B. Détermination de la Composition des Vapeurs.

Pour déterminer la composition des vapeurs des solutions dans des mélanges d'eau et d'alcool, on peut, en principe, travailler suivant toutes les méthodes qui ont été décrites pour établir les compositions des vapeurs en équilibre avec des mélanges d'eau et d'alcool.

Thomas [60] fait passer de l'air par le mélange et conduit l'air saturé de vapeurs sur du carbure de calcium pur. L'eau est quantitativement absorbée en libérant de l'acétylène. Il établit la quantité d'alcool par absorption dans l'acide sulfurique à 98%. D'autre part, il détermine la quantité de liquide entraîné et trouve l'eau par différence. Les résultats sont peu précis.

Foote et Scholes [61] saturent également l'air avec les vapeurs d'eau et d'alcool et l'introduisent ensuite dans un tube à combustion contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'alcool est brûlé en eau et en gaz carbonique. On absorbe ces deux corps avec du chlorure de calcium et de la potasse comme on le fait pour l'analyse élémentaire des corps organiques. A partir des quantités d'eau et de gaz carbonique, ils calculent la composition des vapeurs entraînées.

Un procédé semblable a été employé par Wright. [62]

Un mode opératoire qui nous semble être un des meilleurs, a été décrit par Dobson. [63] Un courant d'azote traverse plusieurs récipients contenant le mélange d'eau et d'alcool et se sature complètement avec les vapeurs émises par ce liquide. L'auteur fait ensuite passer l'azote chargé de vapeurs par un tube refroidit avec de la neige carbonique ou avec de l'air liquide; les vapeurs y sont quantitativement condensées. En mesurant la densité de ce condensat, on apprend la composition des vapeurs. La méthode permet même de déterminer la tension de vapeur du mélange en mettant en rapport la quantité de condensat avec le volume d'azote qui a traversé l'appareil.

Par une série d'essais d'orientation, nous avons trouvé que le principe de Dobson était préférable à la méthode de combustion de Foote et Scholes et nous avons construit, par la suite, l'appareil représenté schématiquement par la figure 9.

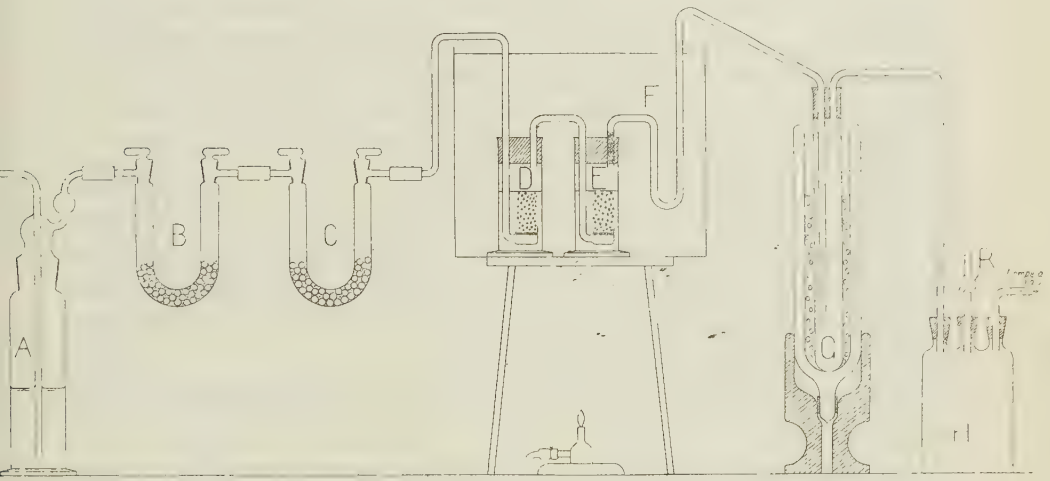


Fig. 9

Appareil pour la détermination de la composition de vapeurs.

Cet appareil comprend un flacon laveur A rempli avec de l'acide sulfurique concentré, deux tubes en U (B et C), contenant du pentoxyde de phosphore mélangé avec des billes de verre, deux vases, D et E, renfermant chacun 30 à 40 cm^3 de la solution et se trouvant dans un thermostat à 25°, ensuite un tube de condensation G refroidit dans un vase de Dewar par de la neige carbonique, et finalement un récipient H (flacon de Woulff) muni d'un robinet R et relié avec la trompe.

Mode Opératoire.

A l'aide de la trompe on aspire de l'air à travers l'appareil et on règle la vitesse du courant (environ deux bulles par seconde dans le flacon laveur A), en ouvrant plus ou moins le robinet R. L'air est séché dans les parties A, B et C de l'appareil. Il entre ensuite dans le premier vase de saturation D, passe par une plaque en verre poreux, et monte sous forme de très petites bulles à travers le liquide. Au cas où ce passage ne donne pas encore

une saturation complète de l'air avec la vapeur, elle est obtenue quand l'air a traversé la solution dans le deuxième vase de saturation E.

A l'entrée du tube F se trouve un tampon d'ouate qui retient les gouttelettes de liquide qui sont entraînées. Etant donné que l'air est saturé avec la vapeur à 25°, il y a toujours une légère condensation dans la partie du tube F qui ne plonge pas dans le thermostat. Pour éviter que le condensat qui, bien entendu, a une autre composition que la vapeur, retourne dans le vase de saturation E, le tube F est recourbé comme l'indique la figure 9.

Par refroidissement de l'air dans le tube G, avec un mélange de neige carbonique et d'éther, les vapeurs d'eau et d'alcool sont quantitativement retenues. Nous nous sommes rendus compte que ce système de condensation était suffisant, car au début de nos essais nous avons opéré avec deux tubes G et dans le deuxième il n'y avait jamais de condensat.

Une opération dure 6—8 heures et donne un condensat d'environ 1,5 cm^3.

Après avoir enlevé le tampon d'ouate dans le tube F, on rince celui-ci avec le condensat dans G et on détermine ensuite la densité de ce liquide. Dans ce but, on se sert d'un pycnomètre d'environ 1 cm^3 analogue à celui représenté dans la figure 4,B, dont M. Flatt a donné la description. A partir de la densité, on établit la teneur en alcool du condensat.

Il était nécessaire de contrôler la composition des solutions en D et E après l'entraînement. Nous avons constaté que la solution dans D variait en peu pendant l'opération, tandis que la solution dans E restait inchangée comme le montre l'exemple suivant:

solution primitive	d_{25}	= 0,9113
» dans D après l'opération		= 0,9143
» » E » »		= 0,9114

C. Résultats et Conclusions.

Nous donnons d'abord dans le tableau 15 les résultats d'une série d'essais que nous avons entrepris pour établir l'influence de la température, de la pression et de la présence d'un corps dissous sur la composition des vapeurs en équilibre avec divers mélanges d'eau et d'alcool.

TABLEAU XV

Composition des vapeurs de solutions dans l'alcool dilué dans des conditions différentes.

	I Solution L'alcool est exprimé en % en poids.	II Température	III Pression d'air	IV Densité du condensat. d_{25}	V Composition du condensat. % alcool en poids
1	Alcool 20,4 %	25°	1 atm.	0,8729	66,00
2	0,5 KCl dans 1000 cm³ alcool 2 ,4 %	25°	1 atm.	0,8670	68,50
3	Alcool 49,3 %	0°	1 atm.	0,8359	81,60
4	» »	25°	1 atm	0,8402	79,55
5	» »	25°	200 mm Hg	0,8401	79,60
6	» »	50°	1 atm.	0,8428	78,50
7	0,5 KCl dans 1000 cm³ alcool 49,3 %	25°	1 atm.	0,8367	80,98
8	100 g sucre dans 1000 cm³ alcool 49,3 %	25°	1 atm.	0,8388	80,12
9	Alcool 78,9 %	25°	1 atm.	0,8227	86,55
10	» »	50°	1 atm.	0,8231	86,38

Ce tableau nous montre:

1. Comme on doit s'y attendre, la vapeur est beaucoup plus riche en alcool que le liquide qui l'émet. (Essais 1,4 et 9).
2. La pression de l'air servant à l'entraînement est sans influence sur la composition des vapeurs. (Essais 4 et 5).
3. La teneur relative en alcool est d'autant plus grande que la température est basse, ce qui confirme le fait bien connu que la distillation fractionnée pour séparer deux liquides marche généralement mieux en opérant sous pression réduite, c'est-à-dire à basse température. (Essais 3,4 et 6; essais 9 et 10).
4. La présence de chlorure de potassium et de sucre dans le mélange d'eau et d'alcool fait augmenter la teneur en alcool de la vapeur. (Essais 1 et 2; essais 4, 7 et 8).

Dans le tableau 16 nous donnons toutes les valeurs se rapportant à nos déterminations de tensions et de compositions de vapeurs.

La pression partielle de l'alcool des solutions est obtenue en appliquant la formule:

$$p_{alcool} = \frac{p_{totale}}{\frac{255,6}{a} - 1,556} \qquad (28)$$

dans laquelle a signifie le pourcent. en alcool (en poids) du condensat.

Toutes les valeurs représentent la moyenne de plusieurs déterminations. En ce qui concerne leur précision, il résulte de nos essais que l'erreur probable pour les tensions totales ne dépasse pas 0,1 mm. Pour la composition du condensat, nous estimons que nos valeurs sont exactes à moins de 0,2% près. Ceci pris en considération, nous trouvons que les pressions partielles que nous donnons dans les deux dernières colonnes du tableau, sont exactes à moins de 0,2 mm près.

TABLEAU XVI

Pressions partielles à 25° de solutions dans l'alcool à 25 % en volume (= 20,4 % en poids).

	I Molécules - g de sel pour 1000 cm^3 de solvant.	II Densité de la solution à 25°	III Pression totale méthode dynamique mm Hg.	IV Pression totale méthode statique mm Hg.	V Densité du condensat. à 25°	VI Composition du condensat en % alcool en poids	VII Pression partielle d'eau mm Hg.	VIII Pression partielle d'alcool mm Hg.
1	Alcool 20,4 %	0,9658	38,1	38,02	0,8729	66,0	21,6	16,4
2	0,5 KCl	0,9887		39,23	0,8670	68,5	21,3	17,9
3	1 KCl	1,0106		40,13	0,8598	71,5	20,3	19,8
4	2 KCl	1,0505		42,22	0,8519	74,7	19,6	22,6
5	0,5 NaCl	0,9858	39,1	39,00	0,8660	68,9	20,9	18,1
6	1 NaCl	1,0075		40,03	0,8598	71,5	20 2	19,8
7	2 NaCl	1,0409	42,3	42,40	0,8485	76,1	18,9	23,5
8	0,5 NaBr	1,0043		38,60	0,8673	68,4	20,9	17,7
9	1 NaBr	1,0389		39,40	0 8620	70,6	20,4	19,0
10	2 NaBr	1,1112		41,08	0,8506	75,3	18.7	22,4
11	0,5 LiCl	0,9787		38,33	0,8657	69,1	20,4	17,9
12	7,86 LiCl	1,1549		24,48	0,8215	87,0	6,8	17,7

Le tableau 16 nous montre:

Pour les sels KCl, NaCl, NaBr et LiCl, la pression totale du solvant est augmenté par la dissolution dans le mélange d'eau et d'alcool de ces quatre sels (Colonne IV). On constate donc le contraire de ce qu'on observe toujours quand on dissout un corps solide dans un solvant simple. Kablukow, Solomonow et Galine [58] avaient déjà remarqué ceci.

Dans les quatre cas, on voit une diminution de la pression partielle d'eau (colonne VII) et une augmentation de la pression partielle d'alcool (colonne VIII). Ces trois effets s'accentuent lorsque la concentration des sels est augmentée.

Les changements de pression produits par KCl, NaCl et NaBr sont très analogues. Nous en concluons qu'il s'agit pour ces trois sels du même phénomène. Le caractère individuel des différentes

substances est peu visible; nous remarquons cependant que l'abaissement de la tension d'eau produit par le chlorure et le bromure de sodium est un peu plus fort que pour le chlorure de potassium. Il serait donc parfaitement possible d'attribuer cette petite différence à la présence d'une ou de plusieurs molécules d'eau d'hydratation dans le cation sodium, comme nous l'avons trouvé pour nos essais de solubilité.

Un calcul d'orientation nous montre d'ailleurs que l'hydratation du cation sodium dans ces solutions ne peut pas être grande.

Si nous admettons par exemple que le cation sodium renferme trois molécules d'eau d'hydratation, (donc $[Na(H_2O)_3]^+$), la solution de deux molécules-grammes de chlorure de sodium anhydre dans 1000 cm³ (=966 g) d'alcool à 20,4% serait à considérer comme une dissolution de deux molécules-grammes de $[Na(H_2O)_3]Cl$ dans 946 cm³ (966 -3.18 = 912 g) d'alcool à 21,6%. Cette solution renferme donc pour 1000 cm³ d'alcool à 21,6%, 2,11 molécules-grammes de $[Na(H_2O)_3]Cl$. Cette solution donne une vapeur contenant 76,1% d'alcool.

A partir de la composition de la solution de deux molécules-grammes de KCl dans 1000 cm³ d'alcool à 20,4%, on trouve par extrapolation qu'une solution de 2,11 molécules-grammes de KCl dans 1000 cm³ d'alcool à 21,6% donne une vapeur contenant également 76,1% d'alcool.

Il va sans dire que cette façon de calculer n'est qu'approximative et permet seulement de se faire une idée de l'ordre de grandeur de l'hydratation du cation sodium dans l'alcool dilué.

En ce qui concerne l'augmentation de la pression partielle d'alcool, nous sommes d'avis que ceci ne constitue pas une preuve pour l'existence d'ions hydratés dans l'alcool dilué. Rappelons que la solubilité d'un liquide A dans un liquide B est influencé par la présence d'un troisième corps C se trouvant dans la solution. Il n'a rien d'anormal si les sels dissous diminuent la solubilité de l'alcool dans l'eau. Cette diminution de la solubilité ne doit pas nécessairement amener à une séparation d'alcool sous forme d'une nouvelle phase; généralement elle se manifeste seulement par l'augmentation de la pression partielle de l'alcool. On connaît cependant des cas, où l'addition d'un sel à un mélange d'eau et d'alcool, provoque la formation de deux couches, l'une riche en eau et contenant presque tout le sel, l'autre renfermant surtout de l'alcool. Citons à titre d'exemple les systèmes eau-alcool-carbonate de potassium [64] et eau-alcool-sulfate de manganèse [65].

RÉSUMÉ.

1. Nous avons déduit, par un cycle isotherme et réversible, une formule, analogue à celle de McAulay permettant de calculer la solubilité d'un électrolyte fort dans des mélanges d'eau et d'alcool, à partir de la solubilité de cet électrolyte dans l'eau, des charges électriques et des rayons moyens de ses ions et des constantes diélectriques des mélanges d'eau et d'alcool.
2. En appliquant cette formule aux perchlorates alcalins ($KClO_4$, $RbClO_4$, et $CsClO_4$), nous avons trouvé une très bonne concordance entre les solubilités calculées et observées.
3. Les rayons moyens des ions des perchlorates alcalins qui résultent des courbes de solubilité concordant avec les valeurs qu'on déduit des volumes moléculaires des sels cristallisés, nous avons conclu que les ions K^+, Rb^+, Cs^+ et ClO_4^- ne sont pas hydratés dans l'alcool dilué, c'est-à-dire que la composition du solvant au voisinage immédiat des ions est la même qu'à une grande distance.
4. Nous avons décrit un mode opératoire pour la détermination de la solubilité de corps solides dans des liquides et nous avons donné les solubilités de KCl, NaCl, $NaBr.2H_2O$, $Na_2SO_4.10H_2O$ et d'acide picrique dans différents mélanges d'eau et d'alcool à 25°.
5. En mettant en rapport les valeurs pour les rayons moyens des ions calculées à partir des courbes de solubilité avec celles qui résultent des volumes moléculaires, nous avons trouvé que les ions K^+, Cl^- et Br^- ne fixent pas d'eau, tandis que le cation sodium semble être faiblement hydraté.
6. Deux méthodes, l'une dynamique, l'autre statique, pour la détermination des tensions de vapeurs de solutions ont été données.
7. Nous avons indiqué un mode opératoire pour déterminer la composition des vapeurs de solutions dans de l'alcool dilué.
8. Nous avons donné la composition et les pressions totales et partielles des vapeurs de différentes solutions de KCl, NaCl, NaBr et LiCl dans des mélanges d'eau et d'alcool et montré que, dans tous les cas étudiés, la pression partielle d'eau est diminuée, tandis que celle de l'alcool devient plus grande lorsque la concentration des sels est augmentée.

Nous avons montré que les résultats obtenus sont compatibles avec l'hypothèse d'un cation K^+ non-hydraté et d'un cation Na^+ peu hydraté.

BIBLIOGRAPHIE.

1. Born: Ber. Dtsch. Physik. Ges. 21,13 (1919).
2. Born et Landé: Ber. Dtsch. Physik. Ges. 20,202 (1918).
3. Born et Brody: Z. Physik. 7,217 (1921); 11,327 (1922).
4. Grimm: Z. Physik. Chem. 101,403 (1922); 102,113 (1922); 102,141 (1922).
5. Landolt-Börnstein, V. éd., p. 727.
6. Debye: Physik. Z. 24,334 (1923).
7. Debye et Hückel: Physik. Z. 24,185 (1923); 25,97 (1924).
8. Hückel: Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften, Berlin 1924, Band III, p. 199.
9. Baur: Sammlung chem-techn. Vorträge, herausgeg. v. F. Ahrens, Stuttgart 1903, Band 8, p. 466.
10. Washburn: Jahrb. Radioaktivität Elektronik 5,493 (1908); 6,69 (1909).
11. Dhar: Z. Elektrochemie 20,57 (1914).
12. Fricke: Z. Elektrochemie 28,161 (1922).
13. Landolt-Börnstein, V. éd., p. 1104.
14. Bredig: Z. Physik. Chem. 13,191 (1894).
15. Euler: Ann. Physik. 63,273 (1897).
16. Kohlrausch: Proc. Roy. Soc. 71,338 (1903).
17. Nernst: Nachr. Gesells. Wissensch. Göttingen (1900) p. 68, 70 et 86.
18. Riesenfeld et Reinhold: Z. physik. Chem. 66,672 (1909).
19. Manchot, Jahrstorfer et Zepter: Z. anorg. Chem. 141,45 (1924).
20. Schreiner: Z. anorg. Chem. 135,333 (1924).
21. Sugden: J. Chem. Soc. 128,174 (1926).
22. Washburn: J. Am. Chem. Soc. 31,322 (1909).
23. Heydweiler: Ann. Physik 30,873 (1909); 37,739 (1912).
24. Remy: Z. physik. Chem. 89,467 (1915).
25. Smith: J. Am. Chem. Soc. 37,722 (1915).
26. Lenard, Weick et Mayer: Ann. Physik. 61,665 (1920).
27. Jabłczyński et Wiśniewski: Roczniki Chemji 1,116 (1921).
28. Baborovský et Velíšek: Chemické Listy 21,227 (1925).
29. Ulich: Trans. Faraday Soc. 23,388 (1927);
    Ulich et Birr: Z. angew. Chem. 41 (1928), p. 433, 467, 1075 et 1141.
30. Kosakewitsch: Z. physik. Chem. A. 143,216 (1929).
31. Fajans: Naturwiss. 9,729 (1921).
32. Born: Z. Elektrochemie 26,401 (1920).
33. Bodländer: Z. Physik. Chem. 27,55 (1898).
34. Ephraim: Ber. 53,548 (1920).
35. Flatt: Studie über Hydratation u. Löslichkeit, Budapest 1923, p. 63; Helv. Chim. Acta 6,698 (1923).
36. Brœnsted: Kong. Danske Vidensk. Medelel. Math. Phys. 2 No. 10, 1 (1919).
37. Bjerrum: Z. Elektrochemie 24,321 (1918).
38. Ghosh: Z. Physik. Chem. 98,211 (1921).
39. Flatt: Studie über Hydratation u. Löslichkeit, Budapest 1923.
40. Ce travail p. 35.
41. Ce travail p. 33.
42. Flatt: Studie über Hydratation u. Löslichkeit, Budapest 1923, p. 51.
43. Seidell: Solubilities of Inorg. and Org. Compounds, New York 1919, p. 378.
44. International Critical Tables, vol. IV, p. 409.

45. Ce travail p. 38.
46. Seidell: Solubilities of Inorg. and Org. Compounds, New York 1919, p. 561.
47. Seidell: Solubilities of Inorg. and Org. Compounds, New York 1919, p. 111.
48. International Critical Tables, vol. IV, p. 407.
49. Schiff: Ann. Physik. 118,362 (1861).
50. McAulay: Über die Theorie der Neutralsalzwirkung, Zürich 1926; Journ. Phys Chem. 30,1202 (1926).
51. Armstrong, Eyre, Hussey et Paddison: Proc. Roy. Soc. 79,564 (1907)
52. International Critical Tables, vol. IV, p. 239.
53. International Critical Tables, vol. IV, p. 235.
54. Cocheret: Dissertation, Leyde 1911.
55. Schreinemakers: Arch. Néerl. sc. exact. & nat., série III A, 15,80 (1910).
56. de Bruyn: Z. phys. Chem. 32,63 (1900).
57. International Critical Tables, vol. IV, p. 236.
58. Kablukow, Solomonow et Galine: Z. physik. Chem. 46,399 (1903).
59. Mondain Monval, Thèse, Paris 1924.
60. Thomas: J. Soc. Chem. Ind. 41,33 T (1922).
61. Foote et Scholes: J. Am. Chem. Soc. 33,1309 (1911).
62. Wright J. Chem. Soc. 121,2251 (1922); 123,249 (1923).
63. Dobson: J. Chem. Soc. 127,2866 (1925).
64. Seidell: Solubilities of Inorg. and Org. Compounds, New York 1919, p. 509.
65. Seidell: Solubilities of Inorg. and Org. Compounds, New York 1929, p. 404.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

L'ORIENTATION DES SUBSTITUANTS
DANS LE NOYAU BENZÉNIQUE
D'APRÈS LES IDÉES MODERNES

VU et APPROUVÉ :
Strasbourg, le 15 décembre 1930.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. ROTHÉ.

VU et PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 16 décembre 1930.
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
CHR. PFISTER.